

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJER-RUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, V. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, V. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTI-MORE, V. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFE-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHEWIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, V. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 12

MIT 110 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 12.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Februar 1931.

Seite

<i>Wilhelm Klemm</i> , Gitterenergie und Bindungszustand. (Mit 3 Figuren im Text)	1
<i>Gunnar Hägg</i> , Gesetzmässigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente. (Mit 1 Figur im Text)	33
<i>Walter Ekman</i> , Strukturanalogien der binären Legierungen von Übergangselementen mit <i>Zn</i> , <i>Cd</i> und <i>Al</i> . (Mit 2 Figuren im Text)	57
<i>O. Hassel</i> und <i>E. Næshagen</i> , Elektrische Momente organischer Moleküle. VI. „Orthoeffekt“ bei Derivaten des <i>p</i> -Dichlorbenzols, der symmetrischen Trichlor- und Tribrombenzole	79
<i>F. Halla</i> und <i>R. Tandler</i> , Notiz über die Kollagenfaser. (Mit 4 Figuren im Text)	89
<i>J. J. Beaver</i> und <i>G. Stieger</i> , Der thermische Chlormonoxydzerfall. (Mit 2 Figuren im Text)	93
<i>Eduard Hertel</i> und <i>Kurt Schneider</i> , Vergleich der Kristallstrukturen einer Additions- und einer Substitutionsverbindung. (Mit 1 Figur im Text)	109
<i>Hans-Joachim Schumacher</i> und <i>Gerhard Sprenger</i> , Der thermische Zerfall des Nitrylchlorids. Eine homogene Gasreaktion erster Ordnung. (Mit 2 Figuren im Text)	115
<i>H. Ley</i> und <i>B. Arends</i> , Die Absorption des Carbonylchromophors im kurzwelligen Ultraviolett. (Mit 1 Figur im Text)	132

Heft 3.

Ausgegeben im März 1931.

<i>Eduard Hertel</i> und <i>Kurt Schneider</i> , Polymerisation im Kristallgitter. Kristallstruktur von Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin. (Mit 5 Figuren im Text)	139
<i>Max Bodenstein</i> , Der Mechanismus der Oxydation von Acetaldehyd und von Kohlenwasserstoffen	151
<i>W. Herold</i> und <i>K. L. Wolf</i> , Optische Untersuchungen am System Aldehyd—Alkohol. (Mit 8 Figuren im Text)	165
<i>W. Herold</i> und <i>K. L. Wolf</i> , Bedeutung der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes für die Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen. (Mit 5 Figuren im Text)	194
<i>M. Born</i> und <i>V. Weisskopf</i> , Quantenmechanik der Adsorptionskatalyse. (Mit 1 Figur im Text)	206
<i>R. O. Herzog</i> und <i>W. Jancke</i> , Notiz über das Röntgendiagramm des Kollagens (Faserperiode)	228

Heft 4.

Ausgegeben im April 1931.

<i>K. F. Bonhoeffer</i> und <i>A. Farkas</i> , Über die Parawasserstoffumwandlung an Platin. Ein Zusammenhang zwischen Katalyse und Akkomodation. (Mit 5 Figuren im Text)	231
<i>V. Bursian</i> und <i>V. Sorokin</i> , Anwendung der Diffusionsgleichung auf die Theorie der Kettenreaktionen	247

	Seite
<i>Carl Trogus und Kurt Hess</i> , Das Röntgendiagramm der Trinitrocellulose. Ein Beitrag zur Kenntnis des Stabilisierungsvorganges. (Röntgenographische Untersuchung an Cellulosederivaten. IX.) (Mit 5 Figuren im Text). . .	268
<i>H. Eyring und M. Polanyi</i> , Über einfache Gasreaktionen. (Mit 17 Figuren im Text) . . .	279
<i>Adolf Parts</i> , Über die Dipolmomente von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Halogenderivaten. . .	312
<i>Adolf Parts</i> , Die Dipolmomente von Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid . .	323

Heft 5.

Ausgegeben im Mai 1931.

<i>P. Harteck und U. Kopsch</i> , Gasreaktionen mit atomarem Sauerstoff. (Mit 3 Figuren im Text) . . .	327
<i>Hans Joachim-Schumacher und Gerhard Stieger</i> , Der Einfluss der Wellenlänge auf die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod . . .	348
<i>Harry Hellström</i> , Beziehungen zwischen Konstitution und Spektren der Porphyrine. (Mit 3 Figuren im Text und 5 Abbildungen auf einer Tafel) . . .	353
<i>H. Dohse</i> , Über die Temperaturabhängigkeit katalytisch beschleunigter Folge-reaktionen. (Mit 1 Figur im Text) . . .	364
<i>K. Butkow</i> , Über den Einfluss der Art der chemischen Bindung auf die Eigenschaften polarer Moleküle im Dampfzustande. (Mit 4 Figuren im Text) . . .	369
<i>F. Halla, E. Mehl und F. X. Bosch</i> , Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel—Selen. III. Das Raumgitter der Mischkristalle vom Typus des γ -Schwefels (Typus A nach Groth). (Mit 2 Figuren im Text) . . .	377
<i>G. Scheibe und C. F. Linström</i> , Die Absorption des dampfförmigen Acetons im Schumanngebiet . . .	387
<i>Werner Kuhn und Hamid Khan Gore</i> , Überlagerung optischer Absorptionsbanden und ihre Erkennung durch die optische Aktivität. (Mit 2 Figuren im Text) . . .	389

Heft 6.

Ausgegeben im Juni 1931.

<i>Arnold Weissberger und Rudolf Sängewald</i> , Über die elektrischen Momente der stereoisomeren Hydrobenzoinen. 7. Mitteilung über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen. (Mit 2 Figuren im Text). . .	399
<i>Arnold Weissberger</i> , Über die Natur der einfachen Bindungen. 8. Mitteilung über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen. (Mit 2 Figuren im Text) . . .	408
<i>Gunnar Hägg</i> , Berichtigung zu der Arbeit „Kristallbau der Verbindung Fe_2B “ . . .	413
<i>R. Bloch, Th. Brings und Werner Kuhn</i> , Über das Problem der Überhitzbarkeit von Kristallkeimen. (Mit 3 Figuren im Text) . . .	415
<i>Georg-Maria Schwab und Louis Rudolph</i> , Hydrierungsaktivität, Grösse und Struktur von Nickeloberflächen. Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. V. (Mit 8 Figuren im Text) . . .	427
<i>P. Feldmann</i> , Über die Quantenausbeute bei der Photolyse des Silberchlorids. (Mit 3 Figuren im Text) . . .	449
<i>P. Feldmann und A. Stern</i> , Zur Photolyse des Silberchlorids. (Mit 3 Figuren im Text) . . .	467
<i>M. Born und V. Weisskopf</i> , Berichtigung zu der Arbeit „Quantenmechanik der Adsorptionskatalyse“ . . .	478
Autorenregister von Band 12. . .	479
Sachregister zu Band 6—12 . . .	481
Autorenregister zu Band 6—12. . .	501

Gitterenergie und Bindungszustand¹⁾.

Von

Wilhelm Klemm.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 12. 30.)

I. Zur Charakterisierung von Koordinationsgittern²⁾ von Halogeniden, Oxyden und Sulfiden, deren Kation keine Edelgaskonfiguration besitzt, wird der Quotient $\frac{U_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$ benutzt. Dabei bedeuten: U_{exp} die aus dem BORNschen Kreisprozess

abzuleitende „experimentelle“ Gitterenergie, U_{norm} die Gitterenergie, die ein Koordinationsgitter aus Ionen gleicher Grösse und Ladung haben würde, wenn es sich um Ionen mit Edelgaskonfiguration handelte. Es ergibt sich, dass die Gitterenergie derartiger „normaler“ Gitter für Ionen beliebiger Grösse nach einer sehr einfachen empirischen Formel unabhängig vom Gittertypus als Funktion der GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien darstellbar ist.

II. Es wird die experimentell gefundene Bildungsenergie von Gasmolekülen aus freien gasförmigen Ionen, die Molekülenergie (M_{exp}), einiger Halogenide der Nebengruppen mit der für Verbindungen, deren Kation Edelgaskonfiguration besitzt, gefundenen (M_{norm}) verglichen. Die Werte für M_{norm} stimmen mit modellmässig berechneten Molekülenergien (M_{theor}), wie für Tri-, Tetra- und Hexahalogenide gezeigt wird, befriedigend überein, solange es sich um Kationen mit Edelgaskonfiguration handelt.

III. Es wird der Übergang zwischen Koordinations- und Molekül-gittern sowie zwischen Ionen- und Atombindung bei Gasmolekülen an Hand der Quotienten $\frac{U_{\text{Mol.-Gitter}}}{U_{\text{Koord.-Gitter}}}$ bzw. $\frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{theor}}}$ besprochen. Im Gegensatz zu der Annahme von RABINOWITSCH und THILO³⁾ ergibt sich, dass die Festlegung einer Grenze zwischen diesen beiden Bindungstypen auf Grund der energetischen Verhältnisse nicht möglich ist.

I. Koordinationsgitter.

1. Bedeutung und Ableitung des Gitterenergiequotienten.

Aussagen über den Bindungszustand in einem Gitter kann man auf Grund einer Reihe von physikalischen Eigenschaften erhalten: Schmelzpunkt, Ausdehnungskoeffizient, Kompressibilität, elektrische

¹⁾ Die Veröffentlichung dieser Mitteilung hat sich aus äusseren Gründen verzögert; ein Teil der hier erhaltenen Ergebnisse wurde bereits auf der Tagung der Bunsen-Gesellschaft in Heidelberg im Mai 1930 vorgetragen; vgl. Z. Elektrochem. **36**, 704. 1930. ²⁾ Koordinationsgitter steht hier im Gegensatz zu Molekül-gitter; der Ausdruck Ionengitter ist vermieden, um die Frage, ob im Gitter Ionen- oder Atombindung vorliegt, offen zu lassen.

³⁾ RABINOWITSCH und THILO, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 284. 1930.

Leitfähigkeit, Gitterabstände, Molekularrefraktion usw.; gewisse Schlüsse sind ferner auf Grund der Eigenschaften der Schmelzen möglich¹⁾. Bei Benutzung dieser Daten erhält man meist die für eine systematische Beschreibung der Verbindung wichtigsten Ergebnisse dann, wenn man nicht den Einzelfall betrachtet, sondern den Verlauf der Eigenschaften bei einer Anordnung der einzelnen Stoffe nach dem periodischen System diskutiert²⁾.

Die Gitterenergie ist im Gegensatz zu den genannten Eigenschaften in diesem Zusammenhange bisher weniger systematisch behandelt worden. Zwar haben H. G. GRIMM³⁾ und namentlich K. FAJANS⁴⁾ betont, dass bei Verbindungen der Nebengruppen die Gitterenergie grösser ist als bei den entsprechenden Verbindungen der

¹⁾ Allerdings ist der Wert dieser Kriterien neuerdings in Frage gestellt worden. H. HANSEN (Z. physikal. Ch. (B) 8, 1. 1930) hat nämlich kürzlich eine röntgenographische Untersuchung mitgeteilt, nach der $ZrCl_4$ das Gitter des SnJ_4 , d. h. also ein Molekülgitter besitzt, während W. BILTZ und KLEMM ihm Ionen- oder Schichtengitter zuschreiben. Die Aussage von HANSEN stützt sich auf eine wenig linienreiche DEBYE-SCHERRER-Aufnahme; eine kristallographische Untersuchung, welche bei der Empfindlichkeit des Materials sehr schwierig sein würde, fehlt. Die Intensitäten stimmen mit der angenommenen Struktur nur leidlich überein. Man würde trotzdem dem Ergebnis ohne Bedenken gegenüberstehen, wenn alle anderen Eigenschaften, die bisher untersucht wurden, mit einem derartigen Kristallbau im Einklang wären. Dagegen spricht aber folgendes:

1. $ZrCl_4$ ist unlöslich in flüssigem Cl_2 .
2. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 500° .
3. Der Ausdehnungskoeffizient ist sicher kleiner als $70 \cdot 10^{-6}$, während andere Tetrachloride mit Molekülgitter Werte zwischen 200 und $400 \cdot 10^{-6}$ besitzen.
4. Der Abstand $Zr-Cl$ beträgt nach der angenommenen Struktur etwa 2.2 \AA ; die Summe der Radien nach GOLDSCHMIDT dagegen 2.68 \AA . Nach den Erfahrungen, die bisher über Moleküle vom Typus $MeCl_4$ vorliegen, würde man im Gaszustand einen Abstand von etwa 2.5 \AA erwarten; es scheint unwahrscheinlich, dass der Abstand im festen Zustand so stark vermindert sein soll.

Es wird daher notwendig sein abzuwarten, ob weitere Messungen die angenommene Struktur bestätigen. Sollten weitere Feststellungen die Annahme von HANSEN sicherstellen, so würde dies eine gewisse grundsätzliche Bedeutung haben, da es zeigen würde, dass die von W. BILTZ und W. KLEMM verwendeten Kriterien für die Unterscheidung von Molekülgittern und Koordinations- bzw. Schichtengittern zu falschen Ergebnissen führen können.

²⁾ Vgl. z. B. die Zusammenfassung von W. KLEMM, Z. angew. Ch. 42, 467. 1929.

³⁾ H. G. GRIMM (Z. physikal. Ch. 102, 147. 1922) bemerkt dabei, dass F. HABER (Ber. Berl. Akad. 1919, 992) schon früher darauf hingewiesen hat, dass die Cl -, Br - und J -Verbindungen von Ag höhere Gitterenergien haben als die entsprechenden Na -Salze.

⁴⁾ K. FAJANS, Z. Krist. 61, 18. 1925. 66, 321. 1928.

Hauptgruppen; der Unterschied wächst mit steigender Deformierbarkeit des Anions. Hand in Hand damit geht eine Verkleinerung der Gitterabstände. Aber während man den Zusammenhängen zwischen Gitterabständen, Gittertypus und Polarisierbarkeit grosse Aufmerksamkeit geschenkt hat¹⁾, sind in bezug auf die Gitterenergien meist nur Einzelfälle behandelt worden.

Das hier in erster Linie interessierende Problem kann folgendermassen gekennzeichnet werden: Man weiss aus den bekannten Arbeiten von BORN und seinen Mitarbeitern, dass die aus Kreisprozessen angebbaren Gitterenergien von Verbindungen der Hauptgruppen, soweit sie Koordinationsgitter bilden, sich so berechnen lassen, als ob es sich um nahezu starre Ionen handelte; man braucht in den meisten Fällen neben dem COULOMBSchen Anziehungspotential nur ein Abstossungsglied zu berechnen, das man, allerdings auf Grund eines sehr schematisierten Ionenmodells, verhältnismässig einfach interpretieren konnte²⁾. Diese Verbindungen kommen also dem Idealfalle von Gittern aus starren Ionen so nahe, wie das überhaupt möglich ist, und seien daher als „normale“ Gitter bezeichnet.

Ferner weiss man aber, dass sich die Gitterenergien von Halogeniden der Nebengruppen und von ungesättigten Verbindungen so nicht befriedigend berechnen lassen, sondern dass irgendwelche Zusatzkräfte wirksam sind, die man als „Polarisationseinflüsse“ zusammenzufassen pflegt. Diese Zusatzglieder bedingen Unterschiede in Löslichkeiten, Schmelzpunkten usw. und sind das, was der Chemiker kennen will.

Man könnte die Grösse dieser Zusatzglieder so ausdrücken, dass man nach den BORNSchen Formeln die Energie des in Frage kommenden Gitters aus den gefundenen Abständen, Gittertypus, Kompressibilität usw. berechnet und mit der experimentell gefundenen Gitterenergie vergleicht. Da man aber in sehr vielen Fällen nicht einmal den Gittertypus kennt, ist dieses Verfahren zur Zeit noch nicht allgemein anwendbar.

Ein anderer Weg macht von dem schon erwähnten Umstand Gebrauch, dass Koordinationsgitter von nicht flüchtigen Verbindungen der Hauptgruppen dem Idealfalle von Gittern aus starren Ionen von allen existierenden Verbindungen am nächsten kommen, und ver-

1) Vgl. insbesondere die Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT. 2) Die wellenmechanische Behandlung der Abstossungskraft ist trotz verheissungsvoller Ansätze noch nicht ganz zum Abschluss gebracht.

gleichet U_{exp} der zu beurteilenden Verbindung mit U_{norm} , d. h. der Gitterenergie derjenigen Verbindung der Hauptgruppen, die gleiches Anion und ein Kation der gleichen Grösse hat. Dann wird die gesuchte Charakterisierung entweder von der Differenz $U_{\text{exp}} - U_{\text{norm}}$ geliefert (so ist z. B. FAJANS vorgegangen) oder von dem Quotienten $\frac{U_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$.

Der zweite Ausdruck scheint den Vorzug zu verdienen; denn er gibt die prozentuale Abweichung und gestattet so, Verbindungen zu vergleichen, die sehr verschiedene Gitterenergien besitzen (die Gitterenergie steigt von den Mono- zu den Tetrahalogeniden um das 10- bis 20fache!). Den Ausdruck $\frac{U_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$ wollen wir daher im folgenden zur Charakterisierung von Koordinationsgittern der Nebengruppen und von ungesättigten Verbindungen benutzen; er sei mit „Gitterenergie-Quotient“ (G.-Q.) bezeichnet.

2. Berechnung von U_{exp} und U_{norm} .

a) Zur Berechnung der experimentellen Gitterenergie¹⁾ nach dem BORNschen Kreisprozess benötigt man: die Ionisierungsspannung I des Metalls, die Elektronenaffinität E des Anions, die Sublimationswärme S des Metalls, die Dissoziationswärme D des Halogens und die Bildungswärme V . Die Werte für I , S und D konnten einer im folgenden viel benutzten kritischen Zusammenstellung von RABINOWITSCH und THILO²⁾ entnommen werden; die Bildungswärmen wurden nach den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH eingesetzt. Für eine Reihe von Daten der bisher genannten Grössen musste man Abschätzungen vornehmen; diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In den späteren Tabellen ist dann meist angegeben, wie weit die dort aufgeführten Werte durch die Unsicherheit der Schätzungen berührt werden.

Ganz allgemein muss gesagt werden, dass die Genauigkeit der aus dem Kreisprozess abgeleiteten Gitterenergien nicht überschätzt werden darf. Die für die Rechnung erforderlichen Werte sind vielfach nicht sehr genau bekannt und es dürfte zur Zeit kaum ein U_{exp} -Wert genauer als auf ± 5 kcal angebbar sein. Die Unsicherheit liegt zum Teil in den V - und S -Werten; ganz besonders unsicher sind aber vor allem die Elektronenaffinitäten E . Diese können — da frühere An-

¹⁾ Der Ausdruck „experimentelle Gitterenergie“ ist allerdings nicht ganz korrekt, denn mit Ausnahme von E_J kann man die Elektronenaffinitäten nur aus Kreisprozessen unter Benutzung der BORNschen Werte für die theoretische Gitterenergie gewinnen. ²⁾ RABINOWITSCH und THILO, Z. physikal. Ch. (B) 6, 284. 1930.

Tabelle 1. Geschätzte Werte in Elektronen-Volt.

	Ionisierungsspannung	Sublimationswärme (bzw. Dissoziationswärme)	Bildungswärme
<i>Be</i>		3.5 ± 1	
<i>BeF</i> ₂			10 ± 2
<i>BeBr</i> ₂			3.5 ± 1
<i>BeJ</i> ₂			2 ± 1
<i>BJ</i> ₃			1 ± 1
<i>Sc</i>		2.5 ± 0.5	
<i>ScCl</i> ₃			9 ± 2
<i>Y</i>		2.5 ± 0.5	
<i>YCl</i> ₃			10 ± 2
<i>La</i>	$E^{++} \rightarrow E^{+++} \ 18 \pm 1$	2.5 ± 0.5	
<i>LaCl</i> ₃			11 ± 2
<i>CF</i> ₄			5 ± 2
<i>CBr</i> ₄			0 ± 1
<i>CJ</i> ₄			0 ± 1
<i>Ti</i>		3 ± 1	
<i>TiF</i> ₄			16 ± 3
<i>TiCl</i> ₄			6 ± 2
<i>TiBr</i> ₄			3.5 ± 2
<i>TiJ</i> ₄			1 ± 2
<i>NF</i> ₃			2 ± 2
<i>P</i>	$E^+ \rightarrow E^{++} \ 18.5 \pm 1$	$S + \frac{1}{2} D \ 6 \pm 2$	
<i>PF</i> ₃			7 ± 2
<i>PF</i> ₅			10 ± 3
<i>PBr</i> ₅			3 ± 1
<i>PJ</i> ₅			1 ± 0.5
<i>S</i>		$S + \frac{1}{2} D \ 3 \pm 1$	
<i>SF</i> ₆			10 ± 5
<i>Ga</i>		2.3 ± 0.3	
<i>GaCl</i> ₃			5.8 ± 0.3
<i>GaBr</i> ₃			4.0 ± 0.3
<i>GaJ</i> ₃			2.7 ± 0.3
<i>Ge</i>		3.5 ± 0.5	
<i>GeCl</i> ₄			5.5 ± 0.5
<i>GeBr</i> ₄			4.0 ± 0.5
<i>GeJ</i> ₄			2.5 ± 0.5
<i>SnBr</i> ₄			4.0 ± 0.5
<i>SnJ</i> ₄			2.0 ± 0.5
<i>PbCl</i> ₄			3 ± 1

Tabelle 2. α' -Werte¹⁾

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>J</i>		<i>F</i> ₂	<i>Cl</i> ₂	<i>Br</i> ₂	<i>J</i> ₂
<i>Li</i>	1.63	1.64	1.67	1.69	<i>Be</i>	4.2 ± 0.3	4.66 ± 0.1	4.85 ± 0.15	5.18 ± 0.
<i>Na</i>	1.58	1.59	1.62	1.65	<i>Mg</i>	4.52	4.68	4.81	5.01
<i>K</i>	1.62	1.64	1.69	1.72	<i>Ca</i>	4.51	4.58	4.67	4.83
<i>Rb</i>	1.66	1.68	1.72	1.73	<i>Sr</i>	4.69 ± 0.1	4.71 ± 0.1	4.81 ± 0.1	4.92 ± 0.
<i>Cs</i>	1.68	1.70	1.74	1.75	<i>Ba</i>	4.61	4.61	4.89	4.85
Mittelwert:	1.63	1.65	1.69	1.71		4.58	4.65	4.80	4.90

nahmen, dass man die Elektronenaffinität direkt aus dem Absorptionsspektrum entnehmen könne, sich als hinfällig erwiesen haben — nur so ermittelt werden, dass man im BORNSchen Kreisprozess für *U* den theoretischen, für die anderen Grössen die experimentell ermittelten Werte einsetzt und *E* des Halogens als Differenz ermittelt. Allen diesen Rechnungen liegt aber die Voraussetzung zugrunde, dass die Berechnung der Gitterenergien wirklich fehlerlos ist und keine Vernachlässigung mehr enthält; fehlen nämlich noch kleine Korrekturglieder, so gehen alle Vernachlässigungen in die *E*-Werte ein und fälschen diese. Es ist daher sehr willkommen, dass J. E. MAYER²⁾ kürzlich zum ersten Male eine direkte Bestimmung der Elektronenaffinität des Jods ausgeführt hat. Der gefundene Wert stimmt mit dem aus der Gittertheorie erhaltenen Mittelwert recht befriedigend überein, so dass man die durch Gitterrechnung erhaltenen *E*-Werte wohl allgemein benutzen darf.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass der MAYERSche Wert nur auf höchstens ± 3 kcal sicher ist; bei den anderen Halogenen ist die Unsicherheit natürlich noch erheblich grösser. Im vorliegenden Falle stört diese Unsicherheit allerdings nicht sehr, da die Werte des G.-Q., die uns hier interessieren, gegen geringe additive Korrekturen, die im Zähler und Nenner gleichzeitig auftreten, ziemlich unempfindlich sind.

Im folgenden sind die nachstehenden Werte für *E* benutzt: *Cl* 3.8 Elektronen-Volt³⁾ (E.V.), *Br* 3.4 E.V., *J* 3.1 E.V. Für die Rechnungen braucht man *E* nicht direkt, sondern nur $E - \frac{D}{2}$. Diese Differenz beträgt hiernach für *Cl* 2.5, *Br* 2.4, *J* 2.3 E.V.; man wird ohne Bedenken für *F* 2.6 E.V. benutzen dürfen.

Für das doppelt negativ geladene Sauerstoffion berechnen VAN ARKEL und DE BOER⁴⁾ aus *MgO*, *CaO*, *SrO*, *BaO* und *Li₂O* $E - \frac{D}{2} = -10$ E.V.; für *S²⁻* findet man in ganz ähnlicher Weise aus *MgS*, *CaS*, *SrS* und *BaS* $E - \frac{D}{2} = -6.5$ E.V.

b) Um eine möglichst einfache formelmässige Darstellung der Gitterenergie U_{norm} , die zugleich umfassend ist, zu erhalten,

¹⁾ Für $r_{B^{+++}}$ ist 0.22, für $r_{C^{++++}}$ 0.16 Å gesetzt. ²⁾ J. E. MAYER, Z. Physik **61**, 798. 1930. ³⁾ Da es bei der nachstehenden Abhandlung vielfach auf einen Vergleich mit den Werten von RABINOWITSCH und THILO ankommt, sind alle Energiegrössen nicht in Kilogrammcalorien, sondern, wie dort, in Elektronen-Volt (1 E.V. = 23.00 kcal) ausgedrückt. ⁴⁾ VAN ARKEL und DE BOER, Physica **17**, 12. 1928.

auptgruppen).

F_3	Cl_3	Br_3	J_3		F_4	Cl_4	Br_4	J_4
8.4 ± 0.1	10.0 ± 0.1	10.5 ± 0.1	11.8 ± 0.2	<i>C</i>	15.3 ± 0.2	19.7 ± 0.1	21.3 ± 0.2	23.9 ± 0.2
3.3	9.2	9.7	10.2	<i>Si</i>	13.4 ± 0.1	15.7 ± 0.1	16.4 ± 0.1	17.8 ± 0.1
	8.9 ± 0.3			<i>Ti</i>	13.9 ± 0.4	15.5 ± 0.3	16.3 ± 0.3	17.5 ± 0.3
	8.9 ± 0.3			<i>Zr</i>				
	8.9 ± 0.3			<i>Hf</i>				
3.3	9.1	(9.4)	(9.8)		(13.5)	(15.0)	(15.4)	(16.0)

kann man zur Zeit noch nicht rein theoretisch vorgehen. Insbesondere ist es nicht möglich, Tri- und Tetrahalogenide zu berechnen, weil die entsprechenden MADELUNG-Zahlen fehlen; auch für Dihalogenide sind bisher nur wenige Gittertypen berechnet worden.

Für den vorliegenden Zweck brauchen wir aber einen Ausdruck, der die Gitterenergie möglichst als Funktion der Ionenradien liefert, unabhängig vom Gittertypus ist, für Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexahalogenide anwendbar ist und auch gestattet, die Energie von hypothetischen Koordinationsgittern solcher Verbindungen zu berechnen, die nur als Molekülgitter bekannt sind (z. B. BF_3 , CCl_4 , SF_6 usw.).

Es zeigt sich, dass die empirische Formel

$$U_{\text{exp}} = \frac{a' \cdot N \cdot e^2}{r_{\text{Kat}} + r_{\text{An}}}$$

diesen Ansprüchen genügt.

Es bedeuten dabei: N = LOSCHMIDTSche Zahl, e = Ladung des Elektrons, r_{Kat} und r_{An} die Ionenradien (nach GOLDSCHMIDT) von Kation und Anion und a' eine Konstante, die mit der MADELUNG-Zahl eine gewisse formale Ähnlichkeit hat, theoretisch aber sehr kompliziert ist. Die angegebene Formel stellt ja das erste Glied des BORNSchen Ansatzes für die Gitterenergie dar; das Abstossungs- und das Polarisationsglied sind weggelassen und stecken in a' .

In Tabelle 2 sind die gemäss dieser Formel aus U_{exp} leicht zu erhaltenden a' -Werte aufgeführt, und es wird gezeigt, wieweit die genannte Formel brauchbar ist.

Die dick gezeichnete Linie in Tabelle 2 trennt Koordinations- und Molekül-gitter. Für den vorliegenden Fall interessieren zunächst nur die Koordinations-gitter, d. h. alle unter der Zickzacklinie stehenden Verbindungen. Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass sich die an der Grenze stehenden Molekül-gitter in ihren a' -Werten den Koordinationsgittern anschliessen, dass dagegen mit zunehmender Entfernung von dieser Linie das Verhalten immer abweichender wird.

Über den Gang der a' -Werte bei den Koordinationsgittern lässt sich folgendes aussagen:

Mono- und Dihalogenide. Die Tabelle ergibt, dass die a' -Werte in der ersten Gruppe in recht überraschender Weise Annäherung an eine Konstante zeigen. Jodide und Bromide ergeben etwas höhere Zahlen als Chloride und Fluoride. Besonders bemerkenswert ist, dass der an sich schon sehr geringe Gang der a' -Werte nicht durch einen Wechsel des Gittertypus beeinflusst wird (*Rb*- und *Cs*-Salze).

Noch besser ist die Konstanz bei gleichem Anion in der zweiten Gruppe, obgleich Grund zu der Annahme vorliegt, dass es sich um sehr verschiedene Gittertypen handelt¹⁾.

Trihalogenide. In der dritten Gruppe sind als Ionenkoordinationsgitter der Hauptgruppen nur AlF_3 und $AlCl_3$ berechenbar.

Allerdings ergibt sich hier eine Schwierigkeit grundsätzlicher Art: Wir kennen die Kristallstrukturen der festen Tri- und Tetrahalogenide nicht, und es ist durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, dass es sich bei den meisten nicht um Koordinations-, sondern Schichtengitter handelt. Trotzdem seien alle diese Verbindungen, soweit sie nicht flüchtig sind, als Koordinationsgitter behandelt. Der Einfluss eines etwaigen Auftretens von Schichtengittern auf die a' -Werte wird wahrscheinlich nicht sehr gross sein. Gegebenenfalls müssen später, wenn genauere Kenntnisse über die Gitter der einzelnen Verbindungen vorliegen, die hier angestellten Überlegungen noch modifiziert werden.

Für die genannten Aluminiumverbindungen erhält man a' -Werte von 8.3 bzw. 9.2. Ausserdem lassen sich für $ScCl_3$, YCl_3 und $LaCl_3$ a' -Werte abschätzen, die ebenfalls sehr nahe bei 9 liegen.

Auch in der dritten Gruppe dürfte sich also, ebenso wie in der zweiten, der Wert von a' in den Vertikalen nur sehr wenig ändern. Dagegen scheint er — vielleicht im Zusammenhang mit dem Auftreten von Schichtengittern — stärker abhängig vom Anion zu sein. Für Tri-bromide und Trijodide dürfte eine Abschätzung der a' -Werte auf 9.4 bzw. 9.8 ziemlich zuverlässig sein.

Tetrahalogenide. Von nicht flüchtigen Tetrahalogeniden lässt sich nur TiF_4 einigermaßen sicher abschätzen. Um für die späteren Betrachtungen, namentlich des Abschn. III, eine einigermaßen zuverlässige Grundlage zu besitzen, muss man extrapolieren; für diese Abschätzung stehen zwei Wege zur Verfügung:

¹⁾ Nach L. PAULING (Pr. Nat. Acad. Washington 15, 709. 1929) besitzt $MgCl_2$ Schichtengitter, $SrCl_2$ dagegen hat Fluoritgitter.

Der erste entspricht dem Vorgehen von RABINOWITSCH und THILO. Man vergleicht die Faktoren b der Gleichung

$$M_{\text{starr}} = \frac{b \cdot N \cdot e^2}{r_{\text{Kat}} + r_{\text{An}}}$$

mit den a' -Werten; M_{starr} bedeutet die Bildungsenergie eines Mols Gas aus starren, kugelförmigen Ionen¹⁾ unter Vernachlässigung des Abstossungsgliedes; b ist elementar zu berechnen. Man erhält so die der Tabelle 5 von RABINOWITSCH und THILO nachgebildete Zusammenstellung für die Chloride:

	$AlCl$	$AlCl_2$	$AlCl_3$	$AlCl_4$	$AlCl_5$	$AlCl_6$
a'	1.67	4.65	9.1	(~ 15.0)	(~ 22)	(~ 31)
b	1.00	3.50	7.26	12.32	18.12	26.04
a'	1.67	1.33	1.25	(~ 1.22)	(~ 1.20)	(~ 1.18)
b						

Aus dem Gang der $\frac{a'}{b}$ -Quotienten lässt sich für Tetrachloride der Wert 1.22 ziemlich sicher extrapolieren; der entsprechende a' -Wert (15.0) scheint auf 2 bis 3% sicher. Die Werte für die Penta- und Hexahalogenide sind natürlich weniger zuverlässig, zumal bei den Pentahalogeniden nichts Sicheres über die Molekülgestalt ausgesagt werden kann; der b -Wert 18.12 gilt für ein ebenes Fünfeck. Entsprechende Schätzungen kann man auch für Fluoride, Bromide und Jodide anstellen.

Der andere Weg, die a' -Werte abzuschätzen, ist folgender: Die sehr nahe an der Grenzlinie stehenden Verbindungen mit Molekülgitter haben, wie bereits S. 7 betont ist, a' -Werte, die nur unwesentlich grösser sind als die von Ionenkoordinations- (bzw. Schichten-) Gittern. Man erkennt dies bei BF_3 , wohl auch bei $BeCl_2$ und $BeBr_2$ ²⁾. Ferner ist bei $AlCl_3$, das im festen Zustand Koordinationsgitter, in der Schmelze Moleküle besitzt, die Schmelzwärme sicher nicht so gross, dass sie den Wert von U nennenswert beeinflusst³⁾. U_{exp} für geschmolzenes $AlCl_3$ ist also nahezu gleich dem von festem; a'_H dürfte etwa 9.1 (statt 9.2 für festes) betragen.

Man wird daher annehmen können, dass auch die a' -Werte von SiF_4 und $TiCl_4$ von denen der Koordinationsgitter der vierten Gruppe nicht sehr verschieden sind; a' für Tetrafluoride⁴⁾ als Koordinationsgitter dürfte also etwa 13.5, für Tetrachloride ≤ 15.5 sein. Der für die letzteren auf dem zuerst genannten Wege abgeschätzte Wert 15.0 wird also recht gut bestätigt.

¹⁾ Derartige Gasmoleküle gibt es natürlich nicht; gerade im isolierten Molekül müssen starke Polarisationswirkungen auftreten (vgl. dazu BORN und HEISENBERG, Z. Physik 23, 388. 1924, sowie Tabelle 9, S. 23). ²⁾ Es ist noch nicht sicher, ob die Be -Verbindungen Molekül- oder Schichtengitter sind; ersteres ist aber wahrscheinlich. ³⁾ Eine angenäherte Bestimmung von Schmelzwärmen haben W. BILTZ und A. VOIGT (Z. anorg. Ch. 126, 47. 1923) versucht; der dort angegebene Wert ist wahrscheinlich zu niedrig. Anmerkung bei der Korrektur: W. FISCHER fand inzwischen 8.4 kcal/Mol $AlCl_3$ (BILTZ und VOIGT ~ 5 kcal/Mol $AlCl_3$). ⁴⁾ Der Wert für TiF_4 scheint etwas höher zu sein als der für SiF_4 . Vielleicht sind hier irgendwelche der benutzten Daten noch nicht ganz sicher bestimmt bzw. fehlerhaft abgeschätzt.

Nach den Erfahrungen der zweiten und dritten Gruppe ist man berechtigt, die α' -Werte für Tetra-, Penta- und Hexahalogenide mit gleichem Anion jeweils konstant zu setzen; dagegen dürfte, wie für Tetrafluoride und -chloride schon gezeigt ist, eine immerhin merkliche Abhängigkeit vom Anion bestehen. Wir setzen demgemäss für α' für Koordinationsgitter der Hauptgruppen:

	Fluoride	Chloride	Bromide	Jodide
3. Gruppe	8.3	9.1	9.4	9.8
4. „	13.5	15.0	15.4	16.0
5. „	20	22	22.5	23
6. „	28	31	32	33

Da nach Tabelle 2 die α' -Werte für die Halogenide der Hauptgruppen — die man als „normale“ Ionengitter ansprechen kann — eine so überraschende Unabhängigkeit von der Grösse des Kations und vom Gittertypus zeigen, hat es Sinn, sie als die gesuchte empirische Grösse anzusehen, die gestattet, mit Hilfe der S. 7 gegebenen Formel bei Kenntnis der Grösse der Radien von Anion und Kation die Grösse der Gitterenergie eines normalen Ionengitters ohne weiteres zu berechnen. Man ist so auch in der Lage, die Grösse der Gitterenergie anzugeben, die Verbindungen wie BF_3 , CCl_4 usw., die in Wirklichkeit nur als Molekülgitter vorkommen, als — hypothetische — Ionenkoordinationsgitter haben würden. Dies letztere ist namentlich für den Abschn. III von Belang (vgl. ferner Abschn. II, S. 17).

Da man in der ersten und zweiten Gruppe die α' -Werte von allen Verbindungen kennt und hier sicherlich eine geringe Abhängigkeit von α' von der Grösse des Kations besteht, ist es für die späteren Vergleiche korrekter, nicht Mittelwerte zu benutzen, sondern die für die jeweiligen $(r_{\text{Kat}} + r_{\text{An}})$ -Werte zuständigen α' -Werte direkt aus Tabelle 2 zu entnehmen.

3. Ergebnisse.

Zur Berechnung des G.-Q. ist es also jetzt nur nötig, für die zu charakterisierende Verbindung U_{exp} zu ermitteln, die Summe der Radien von Anion und Kation den Tabellen von GOLDSCHMIDT zu entnehmen, mit dieser Radiensumme¹⁾ und dem jeweils zuständigen α' -Wert U_{norm} zu berechnen und den Quotienten $\frac{U_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$ zu bilden.

¹⁾ Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der wirkliche Abstand Kation—Anion bei den Verbindungen der Nebengruppen und bei ungesättigten Verbindungen meist nicht mit der Summe der GOLDSCHMIDT-Radien übereinstimmt (vgl. dazu S. 14).

Eine gewisse Unsicherheit kommt in die Betrachtung noch durch die Frage, wie weit die bisher bekannten Ionenradien sicher sind; denn auf sie geht ja letzten Endes die ganze Betrachtung zurück. Es handelt sich dabei nicht so sehr um die Frage, ob diese Radien wirklich die wahre Grösse eines Atoms angeben, sondern vielmehr nur darum, wie weit in den von GOLDSCHMIDT und PAULING angegebenen, untereinander recht gut übereinstimmenden Werten nicht doch noch Einflüsse von Gitterenergien, Polarisierbarkeit usw. enthalten sind¹⁾. Mit einer gewissen Vorsicht wird man die Werte aber doch für Vergleichszwecke unbedenklich benutzen dürfen; sie sind ja als Wirkungsradien aus Gittern berechnet und dienen auch hier nur wieder dazu, um Gitterabstände — allerdings von idealisierten Gittern — abzuschätzen. Selbst wenn z. B. der benutzte Wert für den Radius des Cu^+ -Ions um 0.1 Å falsch wäre, so würde dies den Wert des G.-Q. beim CuF nur um 4%, beim CuO um 3% ändern. Der später zu beschreibende allgemeine Gang der Quotienten würde dadurch nicht beeinflusst.

Bedenklicher wird die Frage, wenn überhaupt keine experimentell bestimmten Radien vorliegen und man abschätzen muss. Es sind im nachstehenden in solchen Fällen die Schätzungen von RABINOWITSCH und THULO benutzt. Da die Grundlagen zu dieser Abschätzung noch sehr unsicher sind, wird man bei allen Schlüssen, bei denen geschätzte Radien eine Rolle spielen, äusserst vorsichtig sein müssen.

Tabelle 3.

G.-Q.-Werte. Nebengruppen (gesättigte Halogenide).

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>J</i>
<i>Cu</i>	1.05	[1.21]	[1.24]	[1.30]
<i>Ag</i>		1.16	1.19	[1.24]
<i>Au</i>		{1.41}	{1.48}	{1.58}
	<i>F₂</i>	<i>Cl₂</i>	<i>Br₂</i>	<i>J₂</i>
<i>Zn</i>	1.07	1.10	1.12	1.14
<i>Cd</i>		1.13	1.16	1.17
<i>Hg</i>		(1.21)	(1.25)	(1.29)
		<i>Cl₃</i>	<i>Br₃</i>	<i>J₃</i>
<i>Ga</i>		(1.04 ± 0.01)	(1.07 ± 0.01)	(1.09 ± 0.01)
<i>In</i>		1.06	1.08	(1.10)
<i>Tl</i>		(1.23 ± 0.05)		

[] *ZnS*-Typ. { } Kristallgitter unbekannt, jedoch sicher nicht *NaCl*-Typus.

() Molekülgitter bzw. wahrscheinlich Molekülgitter.

¹⁾ Verfasser hat bereits an anderer Stelle (Z. angew. Ch. 42, 477, 1929) darauf hingewiesen, dass der Gang der empirischen Radien an einzelnen Stellen sicher nicht dem Verlauf der wahren Radien entspricht.

a) Koordinationsgitter der Nebengruppen. In Tabelle 3 sind die G.-Q.-Werte für Koordinationsgitter der Nebengruppen zusammengefasst. Man ersieht zunächst, dass für alle Verbindungen die Werte grösser als 1.00 sind, d. h. beim Zusammentritt von Halogenionen und Kationen der Nebengruppen zum Gitter wird mehr Energie frei, als wenn das gleiche Anion mit einem Kation der Hauptgruppen gleicher Grösse ein Gitter bildet. Ferner zeigt sich, worauf bereits FAJANS¹⁾ hingewiesen hatte, ganz allgemein ein Steigen der Werte vom Fluorid bzw. Chlorid zum Jodid.

Besonders bemerkenswert ist aber der Verlauf in den Vertikalen und Horizontalen. Bei homologen Verbindungen der dritten und vierten Gruppe, z. B. $GaCl_3$, $InCl_3$, $TlCl_3$, steigt der G.-Q. mit dem Molekulargewicht. In der zweiten Gruppe haben Zn - und Cd -Salze schon nahezu gleiche Werte; beim Übergang zur ersten Gruppe findet dann eine Überschneidung statt, hier ist die Reihenfolge Ag -, $Cu(1)$ -, $Au(1)$ -Verbindung. Diese letztere Reihenfolge hätte man eigentlich in allen Gruppen erwartet; denn es ist bereits mehrfach²⁾ darauf hingewiesen, dass in vielen Eigenschaften die Verbindungen der Cu -Horizontalen zwischen denen der Ag - und Au -Horizontalen liegen³⁾. Es ist einigermassen unerwartet, dass sich diese Reihenfolge in den G.-Q.-Werten in der zweiten und den folgenden Gruppen nicht mehr findet.

In den Horizontalen fallen die Quotienten, je mehr das Halogen gehäuft wird, d. h. mit steigender Wertigkeit tritt die Individualität der Kationen immer mehr zurück. Erst wenn der Übergang in die Molekülgitter vollendet ist — eine so scharfe Grenze wie in den Hauptgruppen lässt sich hier nicht festlegen —, steigen die Werte wieder etwas an. Hierauf wird später zurückzukommen sein.

Die durch den G.-Q. ausgedrückte Verschiedenheit zwischen Haupt- und Nebengruppen entspricht vielfachen anderen Erfahrungen. Man weiss ferner längst, dass AgF dem entsprechenden Na -Salz noch recht

¹⁾ K. FAJANS, Z. Krist. **66**, 340. 1928. ²⁾ Die Feststellung, dass die Ag -Reihe nicht in der Mitte zwischen der Cu - und Au -Horizontalen liegt, ist bereits von FAJANS und JOOS (Z. Physik **23**, 35. 1924) gemacht worden; vgl. dazu ferner W. KLEMM (Z. anorg. Ch. **152**, 302. 1926). Neuerdings ist dieser Umstand von SAMUEL und LORENZ (Z. Physik **59**, 58. 1929) nochmals betont worden. ³⁾ Die Sicherheit der Aussage wird in der ersten Gruppe dadurch etwas beeinträchtigt, dass die Ionenradien von Cu^+ und Au^+ nicht sehr genau bekannt sind; die Unsicherheit dürfte jedoch nicht so gross sein, dass das Ergebnis grundsätzlich in Frage gestellt würde.

ähnlich ist, nicht mehr aber $AgCl$, $AgBr$, AgJ . und könnte dies nach den verschiedensten Richtungen hin belegen; aber es fehlte bisher ein anschauliches, quantitatives Mass. Die G.-Q.-Werte geben direkt einen zahlenmässigen Beleg für diese Abweichung.

Eine zahlenmässige Angabe kann man, wie S. 14 ausführlicher besprochen wird, auch aus den Veränderungen der Gitterabstände gewinnen. Dann braucht man aber die Kenntnis der Kristallstrukturen, die vielfach fehlt. Ausserdem ist es natürlich schwierig, Abstände in verschiedenen Strukturen zu vergleichen, weil dieselben oft „inkommensurabel“ sind. Der grosse Vorzug des G.-Q. ist der, dass er unabhängig von der Kristallstruktur ist und nur die Kenntnis von Ionisierungsspannung, Ionenradius und Bildungswärme verlangt. Man sollte ihn daher zur Charakterisierung von Gittern ebenso heranziehen wie Schmelzpunkt, Leitfähigkeit usw.

b) Ungesättigte Halogenide. Wie gut die so erhaltenen Werte mit einer mehr qualitativen Beurteilung auf Grund des allgemeinen Verhaltens übereinstimmen, ersieht man aus den Quotienten der ungesättigten Verbindungen (Tabelle 4). Es sind in der Zusammenstellung nur diejenigen Kationen berücksichtigt, für deren Radien experimentelle Werte vorliegen, um die Aussage möglichst frei von Unsicherheiten zu machen¹⁾. Die Quotienten der $Tl(1)$ -Halogenide steigen — wie die der Ag -Verbindungen — vom Chlorid zum Jodid, liegen aber durchweg niedriger als die der Ag -Salze. Die Tl -Salze sind also den Alkalimetallhalogeniden energetisch ähnlicher als die Ag -Verbindungen; dem entspricht, dass sich auch $TlOH$ in seinen Eigenschaften den Alkalihydroxyden anschliesst, während Ag_2O ganz andere Eigenschaften hat.

Tabelle 4.
G.-Q.-Werte von ungesättigten Verbindungen.

		<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>J</i>	
	<i>Tl</i> (1)	1.04	1.05	1.09	
	<i>Pb</i> (2)	1.08	1.09	1.12	
<i>MnCl₂</i>	<i>FeCl₂</i>	<i>CoCl₂</i>	<i>NiCl₂</i>	<i>CuCl₂</i>	<i>CuBr₂</i>
1.04	1.08	1.09	1.10	1.12	1.14

¹⁾ Über die Unsicherheit, die durch eventuelle Fehler in den Radien bedingt ist, vgl. S. 11.

Dass $MnCl_2$ einen recht niedrigen Quotienten hat, ist bei der Ähnlichkeit von $Mn(2)$ -Salzen und Magnesiumverbindungen nicht auffällig. Ebensovienig wird überraschen, dass in der Reihenfolge $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ die Quotienten ansteigen, d. h. dass die Ähnlichkeit mit den Mg -Salzen immer mehr — wenn auch nur wenig — abnimmt. Dass die Quotienten für die genannten Dichloride und $PbCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$ alle nicht sehr voneinander verschieden sind, befriedigt von chemischen Gesichtspunkten aus ebenfalls.

c) Oxyde und Sulfide. Schliesslich wurden die G.-Q.-Werte für einige einfache Oxyde und Sulfide berechnet. Als „Normalwerte“ wurden die Gitterenergien der Erdalkalimetall-oxyde und -sulfide benutzt. Tabelle 5 zeigt, dass energetisch die Oxyde den Fluoriden, die Sulfide den Chloriden nahe stehen, ein Ergebnis, das chemisch sehr verständlich ist.

Tabelle 5. G.-Q. $\frac{U_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$ von Oxyden und Sulfiden.

	O	F_2	S	Cl_2	Br_2
<i>Zn</i>	1.06	1.07	1.09	1.10	1.12
<i>Cd</i>	1.09	(1.09)	1.12	1.13	1.16
<i>Hg</i>	1.14	(1.15)	1.20	1.21	1.25
<i>Mn</i>	1.03	(1.02)	1.07	1.04	
<i>Ni</i>	1.05	(1.02)			
<i>Cu</i> (2)	1.07	(1.06)	1.13	1.12	1.14
<i>Pb</i> (2)	1.09	(1.05)	1.10	1.08	1.09

Die geklammerten Werte sind extrapoliert.

Man könnte hier vielleicht einwenden, dass Oxyde doch schon vielfach „metallische“ Eigenschaften zeigen, während dies bei Fluoriden nicht der Fall ist. Nun ist nach SENFTLEBEN¹⁾ die Anlagerung des ersten Elektrons sowohl beim Sauerstoff wie beim Schwefel ein stark exothermer, die des zweiten Elektrons ein stark endothermer Vorgang. Das zweite Elektron wird also nicht sehr fest am negativen Ion sitzen, dementsprechend durch Polarisierungseinflüsse leicht lockerbar sein und „metallisch frei“ im Gitter werden können. Auf diese Zusammenhänge wird in nächster Zeit eingehender zurückzukommen sein.

4. Gitterenergie und Gitterabstände.

Wie im vorstehenden schon mehrfach hervorgehoben wurde, hat FAJANS²⁾ darauf hingewiesen, dass diejenigen Verbindungen, die sich anders verhalten als die normalen Ionenverbindungen, auch Besonderheiten bezüglich der Gitterabstände im Kristall zeigen. Tabelle 6 zeigt

¹⁾ SENFTLEBEN, Z. Physik 37, 539. 1926.

²⁾ FAJANS, Z. Krist. 66, 337. 1928.

Tabelle 6. Vergleich von G.-Q. $\frac{U_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$ und Abstandsänderungen bei Silber- und Thallohalogeniden.

	<i>AgF</i>	<i>AgCl</i>	<i>AgBr</i>	<i>AgJ</i>	<i>TlCl</i>	<i>TlBr</i>	<i>TlJ</i>
r_{gef}	2.46	2.77	2.88	3.05 ¹⁾	3.32	3.44	3.62
r_{ber}	2.46	2.94	3.09	3.33	3.40 ²⁾	3.55	3.81
$\frac{r_{\text{ber}}}{r_{\text{gef}}}$	1.00	1.06	1.07	1.09	1.02 ³⁾	1.03	1.05
G.-Q.	1.05	1.15	1.19	(1.24) ³⁾	1.04	1.05	1.09

dies für die *Ag*- und *Tl*-Halogenide. In dieser Tabelle sind enthalten: 1. Die im Kristall bestimmten Abstände Kation—Anion (r_{gef}), 2. die Summe der GOLDSCHMIDTSchen Radien (r_{ber}). Man sieht, dass die wirklichen Gitterabstände mit steigender Grösse des Anions immer mehr gegen die berechneten abnehmen und erkennt deutlich einen Parallelismus der Quotienten $\frac{r_{\text{ber}}}{r_{\text{gef}}}$ mit den G.-Q. Es ist die Frage naheliegend, ob nicht die Vergrösserung der Gitterenergie gerade dieser Verkleinerung von r entspricht. Dann müssten, da die Gitterenergie in erster Linie von $\frac{1}{r}$ abhängt, beide Quotienten gleich sein. Das ist aber, wie schon FAJANS gezeigt hat, nicht der Fall, der G.-Q. steigt stärker als der Quotient $\frac{r_{\text{ber}}}{r_{\text{gef}}}$ ⁴⁾.

Bei den *Ag*- und *Tl*-Salzen, die ja den normalen Salzen noch recht nahe stehen, findet man also, dass sich sowohl Gitterenergie als auch Gitterabstände ändern, je mehr sich die allgemeinen Eigenschaften von denen der typischen Salze entfernen; und zwar steigt die Gitterenergie erheblich stärker als die Abstände fallen. Auf dieses Ergebnis wird später Bezug zu nehmen sein (vgl. S. 32).

1) Für *NaCl*-Struktur extrapoliert. 2) Für die *Tl*-Salze (*CsCl*-Gitter) um 3% vergrössert, da die Koordinationszahl 8 vorliegt, die GOLDSCHMIDTSchen Radien aber für die Koordinationszahl 6 gelten. 3) Gilt nicht für *NaCl*-Struktur, sondern für β -*AgJ*. 4) Selbst wenn man annähme, dass r_{Ag} nicht 1.13, sondern $1.20 \cdot 10^{-8}$ beträgt, um so den Quotienten $\frac{r_{\text{ber}}}{r_{\text{gef}}}$ für *AgF* auf den gleichen Wert zu bringen wie den G.-Q. (1.03), so würde man auch dann noch für *AgCl* (1.09), *AgBr* (1.10) und *AgJ* (1.11) Quotienten von $\frac{r_{\text{ber}}}{r_{\text{gef}}}$ finden, die merklich hinter den dann zuständigen G.-Q. (1.12, 1.16, 1.21) zurückbleiben.

Tabelle 7. Sublimationswärmen

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>J</i>		<i>F₂</i>	<i>Cl₂</i>	<i>Br₂</i>	<i>J₂</i>
<i>Li</i>	3.0	2.1	2.0	2.2	<i>Be</i>	(1.5)	(1.1)	(1.0)	0.
<i>Na</i>	3.1	2.5	2.2	2.1	<i>Mg</i>	(3.5)	(2.6)	(2.2)	(1.)
<i>K</i>	2.6	2.3	2.2	2.1	<i>Ca</i>	(3.7)	(2.8)	(2.4)	(2.)
<i>Rb</i>	2.3	2.2	2.1	2.1	<i>Sr</i>	(3.7)	(2.8)	(2.4)	(2.)
<i>Cs</i>	2.0	2.1	2.1	2.1	<i>Ba</i>	(3.7)	(2.8)	(2.4)	(2.)
<i>Cu</i>		1.0	1.0	1.0	<i>Zn</i>	(2.4)	(1.5)	(1.4)	(1.)
<i>Ag</i>	2.8	2.6	2.3	2.0	<i>Cd</i>	(2.6)	(1.5)	(1.4)	(1.)
<i>Au</i>		1.2	(1.1)	(1.0)	<i>Hg</i>		1.1	1.1	1.
<i>Tl</i>		1.6	1.4	1.2	<i>Pb</i>		1.8	1.8	1.

II. Gasmoleküle.

Genau so wie Gitter kann man auch Gasmoleküle behandeln. Die „Molekülenergie“, die bei der Bildung eines Gasmoleküls aus den freien gasförmigen Ionen frei wird¹⁾, ist gleich der um die Sublimationswärme verminderten Gitterenergie. $M_{\text{exp}} = U_{\text{exp}} - S_{\text{verb}}$. Freilich sind hier die experimentellen Grundlagen wegen unserer mangelhaften Kenntnisse bezüglich S_{verb} etwas weniger sicher, aber trotzdem lassen sich auch hier einige Aussagen machen, die von allgemeinerem Interesse sind.

Wir wollen wieder Verbindungen der Haupt- und Nebengruppen vergleichen, indem wir den Ausdruck $\frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{norm}}}$ bilden. Der Index „normal“ bezeichnet dabei wieder solche Verbindungen, deren Kation den Hauptgruppen angehört; wir vergleichen also etwa die Molekülenergie von *AgCl*-Gas mit der von *NaCl*-Gas.

M_{norm} ist eine sehr komplizierte Funktion von r ; es ist daher nicht möglich, einen so einfachen Ausdruck für M_{norm} abzuleiten wie für Koordinationsgitter. Dies Bedürfnis besteht hier auch gar nicht so sehr; denn Gasmoleküle kennen wir von allen Verbindungen, während Koordinationsgitter z. B. von *BF₃*, *CCl₄* usw. nicht bekannt sind. Wir brauchen also nur M_{exp} für die Hauptgruppen, was wir definitionsgemäss gleich M_{norm} setzen, auszurechnen, als Funktion von $(r_{\text{Kat}} + r_{\text{An}})$ aufzuzeichnen und können dann für jeden beliebigen Wert von r_{Kat} leicht M_{norm} interpolieren.

¹⁾ M_{exp} ist natürlich sehr verschieden von der Dissoziationsarbeit in Atome.

n Elektronen-Volt).

	F_3	Cl_3	Br_3	J_3		Cl_4
3	0.2	0.4	0.5	0.7	<i>C</i>	0.5
11	(1.8)	0.9	0.5	0.6	<i>Si</i>	0.5
30		(1.3)	(1.1)	(1.1)	<i>Ti</i>	0.5
7		(2.5)	(2.2)	(2.0)	<i>Zr</i>	(1)
20		(3)	(2.8)	(2.5)	<i>Hf</i>	(1)
					<i>Th</i>	(2)
30		(0.4)	(0.6)	(0.8)	<i>Ge</i>	(0.5)
20		(1.1)	(0.8)	(0.8)	<i>Sn</i>	0.5
7		(0.4)				

Da die Berechnung von M_{exp} ziemlich stark von den Sublimationswärmen abhängt (wenigstens bei Mono- und Dihalogeniden), sind in Tabelle 7 die benutzten Sublimationswärmen (S_{verb}) zusammengestellt.

Für verschiedene Verbindungen der Hauptgruppen, z. B. $ZrCl_4$, kann man M_{exp} noch nicht berechnen, weil die Ionisierungsarbeiten noch nicht vollständig bekannt sind. Man kann dann aber so vorgehen, dass man mit den a' -Werten U_{norm} berechnet und so aus $U - S$ einen angenäherten M -Wert erhält.

Ehe aber die „Molekülenergie-Quotienten“ $\frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{norm}}}$ besprochen werden, sei zunächst die Frage behandelt, ob Gasmoleküle mit edelgassartigen Kationen wirklich als „normal“ bezeichnet werden können, d. h. ob sie sich unter der Annahme berechnen lassen, dass sie aus Ionen aufgebaut sind. Im folgenden Abschnitt a) sind daher modellmässige Berechnungen der Molekülenergie für einige Halogenide durchgeführt und die erhaltenen M_{theor} -Werte mit den M_{exp} - (bzw. was dasselbe ist, den M_{norm})-Werten für Halogenide der Hauptgruppen verglichen. Da die Übereinstimmung befriedigend ist, wird dann im Abschnitt b) (S. 25) der Ausdruck $\frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{norm}}}$ für die Halogenide der Nebengruppen besprochen.

a) Berechnung von M_{theor} und Vergleich mit M_{norm} .

Die Molekülenergie setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

1. COULOMBScher Anziehung,
2. BORNScher Abstossung (einschliesslich der Resonanzwirkung der Edelgasschalen aufeinander),
3. Polarisierungseinflüssen.

Kennt man sichere theoretische Ansätze für alle drei Anteile, so lassen sich im Prinzip die wichtigsten Eigenschaften der Moleküle (Atomabstände, Molekülenergie, Dipol- und höhere Momente) berechnen.

Derartige Rechnungen haben zuerst BORN und HEISENBERG¹⁾ für die gasförmigen Alkalimetallhalogenide durchgeführt. Die Rechnungen ergeben — wenn man die Sublimationswärmen der Alkalihalogenide auf $T = 0$ umrechnet — keine besonders gute Übereinstimmung mit der Erfahrung²⁾; zum mindesten sind die Werte für die Molekülenergien nicht besser, als die von REIS³⁾ unter der Annahme starrer Ionen berechneten. Die Tatsache, dass eine Verfeinerung der Theorie hier keine Verbesserung der Ergebnisse herbeiführt, ist jedoch nicht sehr schwerwiegend. Denn die Polarisierungseffekte betragen hier oft weniger als 10% (maximal 20%) und die Unsicherheiten, z. B. bei der Berechnung der Abstossungskräfte sowie der Polarisierbarkeit α der Ionen und damit der Abstände r , sind nahezu ebenso gross. SOMMERMEYER⁴⁾ konnte indessen zeigen, dass die auf dem BORN-HEISENBERGSchen Modell berechneten Grundschwingungsquanten gut mit der Erfahrung übereinstimmen; bei den höheren Schwingungen zeigen sich allerdings Unterschiede; SOMMERMEYER weist darauf hin, dass n und α offenbar Funktionen von r sind und gibt den qualitativen Verlauf dieser Funktionen an.

Aus den BORN-HEISENBERGSchen Berechnungen kann sich also schon deshalb kein überzeugender Beleg für die Notwendigkeit, bei Gasmolekülen die Polarisierbarkeit zu berücksichtigen, ergeben, weil die Effekte hier zu klein sind.

Ebensowenig kann die Berechnung von SiCl_4 , also eines wesentlich komplizierteren Modells, durch G. JOOS⁵⁾ voll befriedigen; die Rechnung ist für ein System mit punktförmigem Kation durchgeführt, gilt also auch für CCl_4 . Sie führt zwar zu einem befriedigenden Wert für die Molekülenergie (berechnet nach JOOS 124 E.V., gefunden für CCl_4 143, für SiCl_4 102 E.V.); jedoch ergibt sich die Dimension des Moleküls als zu klein, denn für den Abstand $\text{Cl}-\text{Cl}$ fand JOOS 2.59 Å, während inzwischen experimentell für CCl_4 2.98 Å, für SiCl_4 3.29 Å gefunden sind⁶⁾.

Der schwächste Punkt derartiger Rechnungen ist⁷⁾ die Berücksichtigung des Abstossungsgliedes. Da es noch nicht möglich ist, für dieses einen ganz befriedigenden Ansatz zu geben, es aber andererseits in jede Berechnung der Gleichgewichtslage entscheidend eingeht, ist es geeigneter, nicht die Moleküldimensionen aus den Gleich-

1) BORN und HEISENBERG, Z. Physik 23, 88. 1924. 2) Die Übereinstimmung erscheint in der Originalabhandlung zu gut, weil statt der Sublimationswärme bei $T = 0$ die Verdampfungswärme bei hohen Temperaturen benutzt ist. Vgl. dazu K. FAJANS, Z. Krist. 61, 45. 1924, sowie H. HANSEN, Z. physikal. Ch. (B) 8, 5. 1930. 3) REIS, Z. Physik 1, 294. 1920. 4) SOMMERMEYER, Z. Physik 56, 548. 1929. 5) G. JOOS, Physikal. Z. 26, 734. 1925. 6) Nach privater Mitteilung von Herrn WIERL sind dies die zur Zeit zuverlässigsten Werte. 7) Wie JOOS selbst hervorhebt!

gewichtsbedingungen zu berechnen, sondern sie als bekannt voraussetzen.

Auf diesem Wege haben VAN ARKEL und DE BOER¹⁾ die Molekülenergien der *C*- und *Si*-Halogenide — einschliesslich der Wasserstoffverbindungen — berechnet und recht gute Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. Allerdings zeigen neuere Messungen, dass die von diesen Autoren benutzten Abstände etwas zu klein waren.

Durch die Arbeiten von DEBYE und Mitarbeitern²⁾ einerseits, MARK und WIERL³⁾ andererseits kennt man nämlich die Abstände *r* vom Halogen- zum Zentralatom für einige Tetrachloride; ausserdem liegen Kristalluntersuchungen von *CBr*₄ und *CJ*₄⁴⁾ sowie von (*GeJ*₄)⁵⁾ und *SnJ*₄⁶⁾ vor. Die Untersuchungen liefern — wie WIERL bereits hervorhob — das bemerkenswerte Ergebnis, dass die gemessenen Abstände ziemlich genau gleich der Summe der GOLDSCHMIDTSchen Radien⁷⁾ sind (Tabelle 8).

Tabelle 8. Abstände *r* Zentralatomhalogen in Å.

	Summe der Ionenradien nach	Aus Röntgenmessungen an		Elektronen- beugung an Gas- molekülen ⁹⁾	Δ in Proz.
	GOLDSCHMIDT (abzüglich 6%)	Gitter- molekülen	Gas- molekülen		
<i>CCl</i> ₄	1.85 ⁸⁾		1.83	1.82	+1
<i>SiCl</i> ₄	2.07			2.02	+2
<i>TiCl</i> ₄	2.30			2.21	+4
<i>GeCl</i> ₄	2.12			2.10	+1
<i>SnCl</i> ₄	2.40			2.33	+3
<i>CBr</i> ₄	1.99	(2.1—2.4)			
<i>CJ</i> ₄	2.20	(2.2—2.5)			
<i>GeJ</i> ₄	2.48	2.57			—3
<i>SnJ</i> ₄	2.76	2.65			+4

¹⁾ VAN ARKEL und DE BOER, Z. Physik **41**, 38. 1927. ²⁾ DEBYE und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **36**, 612. 1930. ³⁾ MARK und WIERL, Z. Elektrochem. **36**, 675. 1930. Leipziger Vorträge **1930**, 13. ⁴⁾ H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1822. 1924. ⁵⁾ JAEGER, TERESTRA und WESTENBRINK, Pr. Acad. Amsterdam **28**, 747. 1925. ⁶⁾ DICKENSON, J. Am. chem. Soc. **45**, 958. 1923. Z. Krist. **64**, 400. 1926. ⁷⁾ Wegen der hier vorliegenden Koordinationszahl 4 sind um 6% verkleinerte Werte eingesetzt. ⁸⁾ GOLDSCHMIDT gibt für $r_{C^{++++}} \leq 0.2$ Å, PAULING 0.15 Å. Wir benutzen 0.16 Å. ⁹⁾ Die hier angegebenen Werte sind gegenüber den Angaben von R. WIERL (Leipziger Vorträge **1930**, 21) auf Grund privater Mitteilung von Herrn R. WIERL zum Teil eine Kleinigkeit verändert.

	Trihalogenide gleichs. Dreieck	Tetrahalogenide Tetraeder	Hexahalogenide Oktaeder
	$a = r \cdot \sqrt{3}$ $\cos \varphi = \frac{1}{2} \sqrt{3}$	$a = \frac{4r}{\sqrt{6}}$ $\cos \varphi = \frac{1}{3} \sqrt{6}$	$a = r \cdot \sqrt{2}$ $\cos \varphi = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2}$
A Coulombsche Anziehung bzw. Abstossung	$A = + 7.27 \cdot \frac{e^2}{r}$	$A = + 12.32 \cdot \frac{e^2}{r}$	$A = + 26.04 \cdot \frac{e^2}{r}$
Dipolmoment, das im Anion induziert wird	$p = a \left\{ \frac{3e}{r^2} - \frac{2e \cdot \cos \varphi}{a^2} - \frac{2p(1 + \cos^2 \varphi)}{a^3} \right\}$	$p = a \left\{ \frac{4e}{r^2} - \frac{3e \cdot \cos \varphi}{a^2} - \frac{3p(1 + \cos^2 \varphi)}{a^3} \right\}$	$p = a \left\{ \frac{6e}{r^2} - \frac{4e \cdot \cos \varphi}{a^2} - \frac{4p(1 + \cos^2 \varphi)}{a^3} - \frac{2p}{8r^3} \right\}$
B Einwirkung der Dipole auf die Ladungen	$B = + \frac{3 \cdot 3ep}{r^2} - \frac{3 \cdot ep \cdot \cos \varphi}{a^2}$	$B = + \frac{4 \cdot 4ep}{r^2} - \frac{4 \cdot 3ep \cdot \cos \varphi}{a^2}$	$B = + \frac{6 \cdot 6ep}{r^2} - \frac{6 \cdot 4ep \cos \varphi}{a^2} - \frac{3 \cdot 2ep}{4r^2}$
C Gegenseitige Abstossung der Dipole	$C = - \frac{3 \cdot p^2}{a^3} - (1 + \cos^2 \varphi)$	$C = - \frac{6 \cdot p^2}{a^3} (1 + \cos^2 \varphi)$	$C = - \frac{12 \cdot p^2 (1 + \cos^2 \varphi)}{a^3} - \frac{6p^2}{8r^3}$
D Erzeugung der Dipole	$D = - \frac{3 \cdot p^2}{2a}$	$D = - \frac{4 \cdot p^2}{2a}$	$D = - \frac{6 \cdot p^2}{2a}$

Es bedeuten: a den Abstand zwischen zwei benachbarten Halogenen, r den Abstand Zentralatom—Halogen, φ den Winkel zwischen a und r , α die Polarisierbarkeit des Anions.

Obige Werte sind, um sie in E.V./Mol auszudrücken, mit $6.28 \cdot 10^{11}$ zu multiplizieren, wenn man e in elektrostatischen Einheiten und r in Zentimetern rechnet.

Diese experimentellen Feststellungen geben für die Berechnung von Molekülmodellen eine viel sichere Grundlage als bisher; denn man kann jetzt von einigermaßen sicheren Abständen ausgehen. Es schien daher erwünscht, Tri-, Tetra- und Hexahalogenide neu zu berechnen.

Dabei musste man sich selbstverständlich mit einer Übereinstimmung zufrieden geben, die innerhalb der Leistungsfähigkeit der Rechnung liegt. Vor allem kam es darauf an, die Vernachlässigungen bei der Berechnung sorgfältig zu diskutieren. Bei den Ergebnissen war weniger auf genaue zahlenmässige Übereinstimmung Gewicht zu legen als darauf, dass der Gang der Werte dem Experiment entspricht.

Für die Rechnung wurde für Hexahalogenide die Summe der GOLDSCHMIDT-Radien eingesetzt. Für Tetra- und Trihalogenide wurden entsprechend den Erfahrungen von GOLDSCHMIDT an Koordinationsgittern um 6 bzw. 10 % kleinere Werte gewählt.

Die Berechnung der Molekülenergie M_{theoret} ist bei Kenntnis von r leicht durchzuführen. Es gilt: $M_{\text{theoret}} = A + B + C + D + E$; die Bedeutung von A , B , C , D ergibt sich aus der vorstehenden Zusammenstellung; E , das nicht aufgeführt ist, bedeutet die BORNSche Abstossung (siehe die Zusammenstellung S. 20)¹⁾.

Im einzelnen ist zu der Rechnung noch folgendes zu bemerken:

Für die Polarisierbarkeit α darf man nicht die aus den Refraktionen für freie Ionen folgenden Werte einsetzen, weil sich durch die Erzeugung des Dipols die Polarisierbarkeit vermindert; für α ist also ein Mittelwert zwischen den für freie gasförmige Ionen und den für die betreffende Verbindung gültigen Werten einzusetzen. Nun ändern sich die letzteren bei den verschiedenen Verbindungen; man müsste also für jede Verbindung, d. h. für jedes r , einen individuellen Mittelwert für α benutzen. Andererseits ist aber der durch den α -Wert bestimmte Einfluss der Dipole für den Wert der Molekülenergien nur bei sehr kleinen Kationen von entscheidender Bedeutung, für Stoffe wie ThCl_4 macht eine geringe Variation von α nicht mehr viel aus. Infolgedessen sind auf Grund der von FAJANS und JOOS²⁾ für BCl_3 , CCl_4 , SiCl_4 , BBr_3 , SiBr_4 und SF_6 berechneten Anionenrefraktionen durchweg folgende Werte für die Ionenpolarisation benutzt: F^- 2.3, Cl^- 8.0, Br^- 11.0, I^- 17.0 cm^3 .

¹⁾ Die bei der Molekülbildung gewonnenen Energiebeträge sind positiv, die aufzuwendenden negativ eingesetzt. ²⁾ FAJANS und JOOS, Z. Physik 23, 1. 1924.

Eine Berechnung des Abstossungsgliedes ist nicht versucht. Im allgemeinen beträgt es etwa 10% der Molekülenergie. Bei den vorliegenden Berechnungen ist nichts dafür in Ansatz gebracht, die berechneten Werte sollten also aus diesem Grunde zu gross sein.

Ferner sind aber auch eine Reihe Vernachlässigungen in der Rechnung, auf Grund deren die erhaltenen Werte zu niedrig sein müssen.

a) Benutzt man für die Rechnung einen Abstand r , der gleich der Entfernung der Kerne¹⁾ ist, so begeht man einen Fehler. Denn infolge der durch die einseitige Polarisation erfolgten Verzerrung des Anions liegt dessen „elektrischer Schwerpunkt“, der für r massgebend ist, etwas vom Kern des Anions entfernt auf das Zentralatom zu. r ist also kleiner als der Kernabstand. Infolgedessen erhält man zu kleine Molekülenergien. Dieser Fehler wird bei einem „harten“ und kleinen Anion (F^-) klein, bei einem grossen „weichen“ Anion (J^-) erheblicher sein.

β) Bei sehr kleinen r -Werten darf man nicht allein die Dipole in Rechnung stellen, sondern man erhält noch positive Zusatzbeträge infolge des Einflusses der höheren Pole (Quadrupole, Oktopole usw.).

γ) Die wesentlichste Vernachlässigung dürfte aber darin liegen, dass bei den angewendeten Formeln das auf das Anion einwirkende inhomogene Feld ersetzt ist durch ein homogenes, das die im Mittelpunkt des Anions vorhandene Feldstärke besitzt. Das ist namentlich bei grosser Inhomogenität des Feldes — d. h. bei hoher Ladung und kleinem r — sicher nicht mehr zulässig. Denn infolge der Inhomogenität wird die Wirkung des Feldes auf die Elektronen, die sich sehr nahe am Kation befinden, sehr viel grösser sein als auf die weiter entfernten, jenseits des Kerns befindlichen. Damit wird ein Effekt zustande kommen, der — ähnlich den „Tauchbahnen“ des BOHRschen Modells — zu einer erheblichen Vergrösserung der Anziehung und damit der Molekülenergien führen kann.

Dass recht erhebliche Verzerrungen stattfinden müssen, ergibt sich auch aus folgendem:

Nimmt man an, dass die GOLDSCHMIDTSchen Radien der tatsächlichen Raumerfüllung entsprechen — was allerdings sicher nicht streng richtig ist — so haben bei nahezu allen flüchtigen Halogeniden die kugelförmig gedachten Anionen um das Kation gar keinen Platz.

Übersieht man alle diese in der Rechnung noch nicht berücksichtigten Einflüsse, so hat man folgende Abweichungen der Rechnungsergebnisse von der Wirklichkeit anzunehmen:

Fluoride sollten durchweg kleinere experimentelle Werte für die Molekülenergie zeigen, als die Rechnung ergibt, da hier die Nichtberücksichtigung der Abstossung das Entscheidende ist.

Bei Jodiden dürften die berechneten Werte bei grossem r etwas zu gross, bei kleinem r etwa richtig, bei sehr kleinem r und hoher

¹⁾ Bei den Messungen mit Elektronenstrahlen misst man die Lage der Kerne; für die Röntgenmessungen ist im wesentlichen die Lage der innersten Elektronen von Bedeutung, die bei der Polarisation nur wenig aus ihrer Gleichgewichtslage verschoben sein werden; man misst also praktisch auch hier den Kernabstand.

Ladung des Zentralions schon etwas zu klein sein, da hier die Vernachlässigung der Abstossung durch die übrigen Einflüsse überkompensiert wird. (Chloride und Bromide sollten zwischen beiden Grenzfällen liegen.

Tabelle 9. Ergebnisse der Berechnung von M_{theor} für Tetrahalogenid-Modelle. (Alle Angaben in Elektronen-Volt.)

Abstand Zentral- ion- Halogen $r \cdot 10^8$	Grösse des in- duzierten Dipol- moments $p \cdot 10^{18}$	A COULOMB- scher Anteil	B An- ziehung der Dipole	C Gegen- seitige Ab- stossung der Dipole	D Er- zeugung der Dipole	M Molekül- energie	Anteil der Polari- sations- energie an M in Proz.
Fluoride.							
1.4	4.93	+125.8	+92.9	-12.8	-33.7	172.2	37
1.6	4.16	+110.2	+60.0	-6.1	-24.0	140.1	27
2.0	2.95	+88.1	+27.2	-1.6	-12.1	101.6	16
2.5	2.00	+70.5	+11.8	-0.4	-5.5	76.4	9
Jodide.							
2.2	11.8	+80.0	+90.0	-19.3	-25.6	125.1	56
2.3	11.4	+76.6	+79.6	-15.4	-24.4	116.4	52
2.5	10.5	+70.5	+62.3	-10.3	-20.9	101.6	44
3.0	8.5	+58.7	+34.9	-3.9	-13.6	76.1	29
3.5	6.8	+50.3	+20.5	-1.6	-8.7	60.5	20

Damit man einen Eindruck gewinnt, wieviel die einzelnen Posten der Rechnung ausmachen, zeigt Tabelle 9 das Ergebnis für Tetrafluoride und Tetrajodide. Ausserdem sind in Fig. 1a und 1b die gefundenen und berechneten Kurven für die Molekülenergie zusammengefasst. Die Figuren zeigen, dass der berechnete Verlauf in grossen Zügen gut dem gefundenen entspricht; die Abweichungen der experimentellen Werte von den berechneten sind genau diejenigen, die man wegen der Unvollkommenheit der Rechnung erwarten sollte.

Von Hexahalogeniden wurden SF_6 und SCl_6 berechnet. Einer experimentellen Molekülenergie von 271 E.V. für SF_6 entspricht gut der berechnete Wert 288 E.V. Für ein hypothetisches SCl_6 berechnet sich die Molekülenergie zu 240 bis 250 E.V. und eine negative Bildungswärme. Danach ist SCl_6 aus energetischen Gründen nicht stabil²⁾.

¹⁾ Diese r -Werte entsprechen $(r_{\text{Kat}} + r_{\text{An}})$ -Werten, die um 6% grösser sind.

²⁾ Ebenso dürfte auch die Nichtexistenz von OF_6 und PJ_6 aus energetischen Gründen folgen. GALL und SCHÜPPEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 484, 1930) haben kürzlich das Misslingen ihrer Versuche zur Darstellung von $P(SCN)_6$ damit erklärt,

Für alle flüchtigen Halogenide, deren Kation Edelgaskonfiguration besitzt, bietet demnach die Auffassung, dass sie im Molekül aus Ionen aufgebaut sind, energetisch keine Schwierigkeiten. Wir werden auf dieses Ergebnis in Abschn. III noch zurückkommen; vorläufig sehen wir darin eine Bestätigung für unsere Annahme, dass wir diese Halogenide als „normale“ Ionenmoleküle ansehen dürfen.

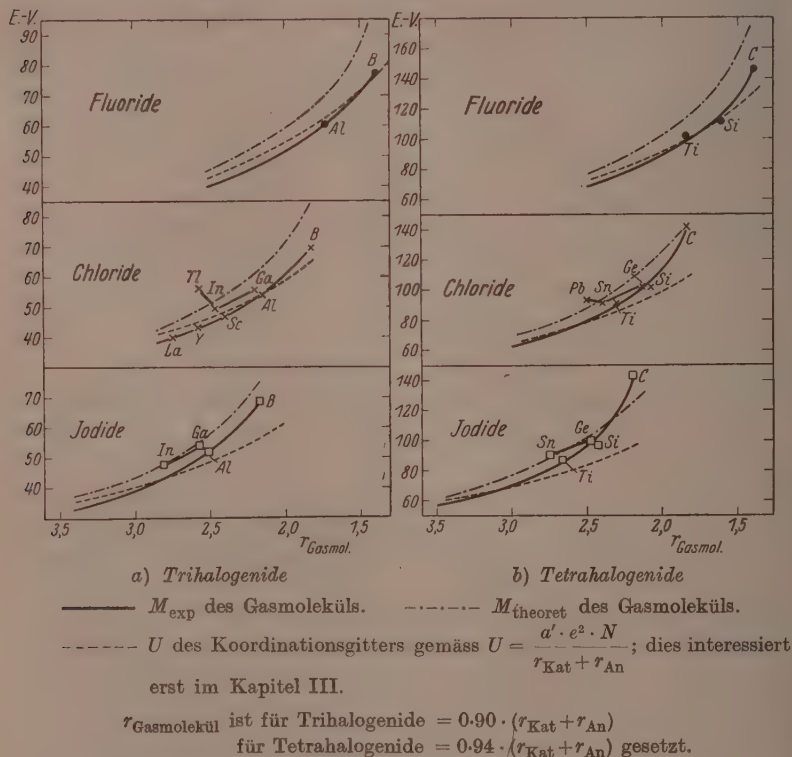


Fig. 1. Vergleich von gefundenen und berechneten Molekülenergien.

dass um ein *P*-Atom fünf Rhodangruppen nicht Platz hätten. Ohne auf die sehr anfechtbare Grundlage dieser Berechnung einzugehen, sei doch darauf hingewiesen, dass danach beim Kohlenstoff, wenn man das Diamantvolumen zugrunde legt, schon CCl_4 nicht beständig sein dürfte! Geht man vom Graphit aus — was sicher äusserst bedenklich ist! — so wäre zwar das Chlorid und Bromid noch existenzfähig, CJ_4 aber nicht mehr.

Es darf hier schon darauf hingewiesen werden, dass M eine ganz andere Funktion von r ist als U ; nur U ist angenähert proportional $\frac{1}{r}$; M dagegen fällt mit steigendem r viel schneller als $\frac{1}{r}$. Man erkennt diese verschiedene Abhängigkeit deutlich aus Fig. 1, in der die U -Werte als punktierte Linien eingetragen sind. Näher wird hierauf im Abschn. III zurückzukommen sein.

b) $\frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{norm}}}$ für Gasmoleküle der Nebengruppen.

Fig. 1 und Tabelle 10 zeigen, dass die Gasmoleküle der Nebengruppen sich energetisch von denen der Hauptgruppen noch stärker unterscheiden als die Gitter. So ist z. B. $\frac{U_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$ für $[AgCl]$ 1.16, $\frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{norm}}}$ dagegen 1.20; noch viel grösser sind die Unterschiede für AgJ (1.24 gegen 1.38) oder die $Cu(1)$ -Halogenide ($CuCl$: 1.21 gegen 1.5; CuJ : 1.30 gegen 1.6). Dieser stärkeren Abweichung entspricht unter anderem, dass — wie FRANK

Tabelle 10. Molekülenergie-Quotienten $\frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{norm}}}$.

	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>J</i>		
<i>Cu</i>	1.5	1.5	1.6		
<i>Ag</i>	1.2 ₀	1.2 ₅	1.3 ₈		
<i>Au</i>	1.8	1.9	2.0		
	<i>Cl₂</i>	<i>Br₂</i>	<i>J₂</i>		
<i>Zn</i>	1.1 ₈	1.1 ₉	1.2 ₀		
<i>Cd</i>	1.2 ₁	1.2 ₂	1.2 ₃		
<i>Hg</i>	1.3 ₃	1.3 ₅	1.3 ₈		
	<i>Cl₃</i>	<i>Br₃</i>	<i>J₃</i>		
<i>Ga</i>	1.0 ₃	1.0 ₃	1.0 ₅		
<i>In</i>	1.0 ₉	1.0 ₉	1.1 ₂		
<i>Tl</i>	1.3				
	<i>Cl₄</i>	<i>Br₄</i>	<i>J₄</i>		
<i>Ge</i>	1.0 ₂	1.0 ₃	1.0 ₆		
<i>Sn</i>	1.0 ₈	1.0 ₈	1.1 ₂		
<i>Pb</i>	1.2				
<i>TlCl</i>	<i>TlBr</i>	<i>TlJ</i>	<i>PbCl₂</i>	<i>PbBr₂</i>	<i>PbJ₂</i>
1.1 ₈	1.2 ₂	1.3 ₂	1.1 ₅	1.1 ₆	1.1 ₉

und KUHN¹⁾ gefunden haben — die gasförmigen *Ag*-Halogenide sich bei der photochemischen Zerlegung nicht mehr wie „Ionenmoleküle“ verhalten — wie etwa die Natriumhalogenide —, sondern wie J_2 , d. h. ein Molekül mit Atombindung. Ferner drückt sich die experimentell längst bekannte Tatsache, dass $GeCl_4$ und insbesondere $SnCl_4$ und $PbCl_4$, sowie die entsprechenden Verbindungen der dritten Gruppe Molekülgitter bilden, während die Verbindungen der Hauptgruppen mit etwa dem gleichen Radius des Kations in Koordinations- (bzw. Schichten-) Gittern kristallisieren, auch energetisch deutlich aus. Eine Besprechung im einzelnen ist nicht erforderlich; wir können uns hier auf die ausführlichen Darlegungen von Abschn. I beziehen.

Ob auch hier, wie bei den Koordinationsgittern (vgl. S. 14) der Vergrößerung der Molekülenergien eine Abstandsverkleinerung entspricht, lässt sich noch nicht mit Sicherheit sagen²⁾. Man wird hier weitere systematische Messungen an Gasmolekülen abzuwarten haben, die nach Mitteilung von Herrn MARK beabsichtigt sind.

Sind schon bei Kationen mit 18 AussenElektronen ziemlich grosse Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Molekülenergien vorhanden, so versagt die Rechnung in noch viel stärkerem Masse, wenn es sich um Ionen mit unvollständiger Elektronenhülle handelt. Darüber wird im Abschn. III Näheres auszuführen sein.

III. Energetische Betrachtungen des Überganges zwischen Atom- und Ionenbindung.

Schliesslich sei anhand des in Abschn. I und II gegebenen Materials die Frage kurz diskutiert, ob es möglich ist, auf Grund der energetischen Verhältnisse die Grenze zwischen Ionen- und Atombindung festzulegen. Diese Frage ist bereits an anderer Stelle³⁾ ausführlicher behandelt, soll aber doch hier noch mit kurzen Worten gestreift werden, da man auf Grund der kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen und bereits mehrfach erwähnten Abhandlung von RABINOWITSCH und THILO⁴⁾ von der Leistungsfähigkeit energetischer Betrachtungen für diese Zwecke ein allzu günstiges Bild erhalten könnte.

¹⁾ FRANCK und KUHN, Z. Physik 44, 607. 1927. ²⁾ Einen Hinweis dafür könnte man vielleicht darin sehen, dass die experimentell gefundene Differenz der r -Werte von GeJ_4 und SnJ_4 ($0.08 \cdot 10^{-8}$), viel kleiner ist als der von $GeCl_4$ und $SnCl_4$ ($0.23 \cdot 10^{-8}$); dies letztere entspricht gut der nach GOLDSCHMIDT berechneten Differenz ($0.28 \cdot 10^{-8}$).

³⁾ Vortrag auf der Bunsen-Gesellschaft, vgl. Z. Elektrochem. 36. 704. 1930. ⁴⁾ RABINOWITSCH und THILO, Z. physikal. Ch. (B) 6, 284. 1930.

Betrachtet man eine Reihe wie LiF , BeF_2 , BF_3 , CF_4 , NF_3 , OF_2 , F_2 , so kann man folgendes aussagen: Im festen (und flüssigen) Zustande zeigt sich in verschiedenen Eigenschaften zwischen BeF_2 und BF_3 ein scharfer Sprung: LiF und BeF_2 sind nicht flüchtige Koordinationsgitter, BF_3 und die folgenden Glieder kondensieren sich erst bei sehr tiefen Temperaturen, und zwar höchst wahrscheinlich zu Molekülgittern; bei Zimmertemperatur sind sie gasförmig. Der Unterschied in den Eigenschaften ist auf Grund des verschiedenen Gitterbaues ohne weiteres zu verstehen und durch die Begriffe „Koordinations“- und „Molekül“-Gitter genügend charakterisiert.

Für den gasförmigen Zustand gilt, dass LiF im Molekül sicher Ionenbindung besitzt, F_2 ebenso sicher Atombindung. Darunter versteht man nach FRANCK, dass Ionenmoleküle bei Erhöhung der reinen Schwingungsenergie in Ionen, Atommoleküle in Atome zerfallen. Es ist ferner sicher, dass der polare Charakter in der genannten Reihe wegen der steigenden Deformation immer schwächer wird; das Endglied F_2 ist ganz unpolar. Die Frage entsteht, ob es möglich ist nachzuweisen, dass an einer bestimmten Stelle ein sprunghafter Übergang der einen Bindungsart in die andere erfolgt.

Es gibt bisher kein Kriterium, das in der angegebenen Reihe gestatten würde, eine solche Grenze festzulegen¹⁾. Manche Autoren haben geglaubt, dass mit dem Übergang vom Koordinations- zum Molekülgitter gleichzeitig auch innerhalb des Einzelmoleküls der Übergang von der Ionen- zur Atombindung erfolgt. Es ist bereits von verschiedener Seite²⁾ darauf hingewiesen, dass dieser Übergang bei einer elektrostatischen Auffassung der Bindung energetisch leicht erklärt werden kann, ohne dass man einen Wechsel der Bindungsart anzunehmen braucht. Da man aber die hier vorhandenen Eigenschaftssprünge in der Literatur immer wieder als Kriterium für das Auftreten von Atombindung benutzt, so sei noch einmal auf diese Frage eingegangen.

¹⁾ Es gibt zwar in Einzelfällen verschiedene Möglichkeiten, aber diese sind durchweg noch nicht allgemein anwendbar; auch fehlt bisher der Nachweis, dass verschiedene Methoden dasselbe Ergebnis liefern; näheres vgl. Z. Elektrochem. **36**, 704, 1930. ²⁾ Z. B. von F. HUND (Z. Physik **34**, 833, 1925), W. BILTZ und W. KLEMM (Z. anorg. Ch. **152**, 286/87, 1926) sowie neuerdings von H. HANSEN (Z. physikal. Ch. (B) **8**, 14, 1930).

Übergang von Koordinations- in Molekülgitter.

Wir verfolgen zu diesem Zweck in Reihen wie der oben genannten den Gang der Quotienten $\frac{U_{\text{Mol.-Gitter}}}{U_{\text{Koord.-Gitter}}}$, der gleich ist dem Quotienten $\frac{U_{\text{Mol.-Gitter}}}{U_{\text{norm}}}$. Ist dieser Quotient kleiner als 1, so heisst das, dass bei

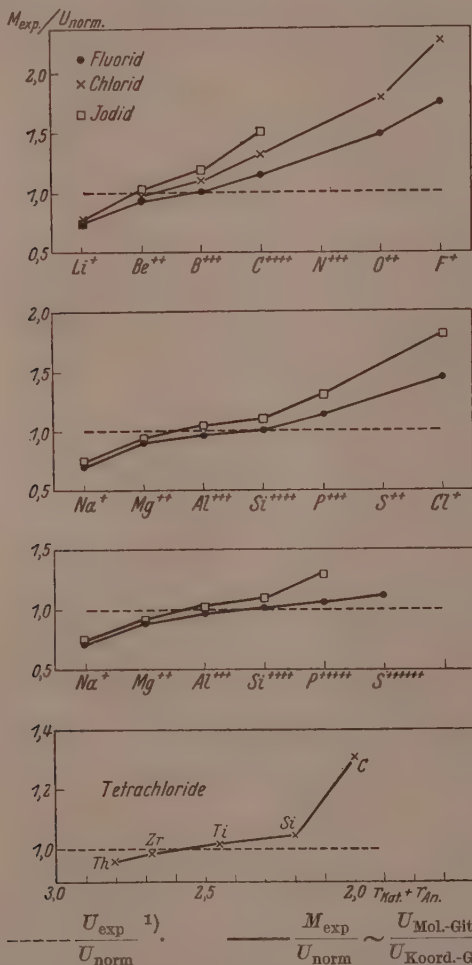


Fig. 2. Übergang von Koordinations- in Molekülgitter.

1) Definitionsmässig = 1.00.

$T = 0^\circ$ — auf diese Temperatur beziehen sich alle diese Berechnungen — das Koordinationsgitter gegenüber dem Molekül-gitter stabil ist. Ist der Quotient grösser als 1, so ist das Koordinationsgitter gegenüber dem Molekül-gitter instabil. Da die Energiedifferenz zwischen Molekül-gitter und freiem Molekül in erster Annäherung zu vernachlässigen ist, ist $\frac{U_{\text{Mol.-Gitter}}}{U_{\text{norm}}}$ ungefähr gleich $\frac{M_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$. Dieser zweite Ausdruck ist bequemer, da man M_{exp} leichter mit theoretisch zu berechnenden Werten vergleichen kann als $U_{\text{Mol.-Gitter}}$.

Fig. 2 zeigt den Verlauf dieses Quotienten in einigen Reihen. Man sieht, dass die Werte des Quotienten erst kleiner sind als 1, dann durch den Wert 1 hindurchgehen und schliesslich grösser als 1 werden. Zunächst sind also Koordinationsgitter stabil, dann Molekül-gitter. Dies gilt sowohl, wenn man in den Horizontalen von links nach rechts als auch wenn man in den Vertikalen von unten nach oben geht.

Nun ist im Abschn. II gezeigt worden, dass man alle Moleküle, deren Kation Edelgaskonfiguration besitzt, richtig berechnen kann, wenn man annimmt, dass sie aus Ionen aufgebaut sind. Der Schnittpunkt der Gitterenergie U des Koordinationsgitters und der Molekül-energie M folgt also bei einer Auffassung als Ionen-Bindung notwendigerweise daraus, dass M und U andere Funktionen von r sind, weil im Molekül der Einfluss der Polarisierung viel grösser ist als im Koordinationsgitter¹⁾; es besteht gar keine Notwendigkeit, hierfür einen Wechsel der Bindungsart anzunehmen.

¹⁾ Das haben offenbar RABINOWITSCH und THILO nicht erkannt. In der genannten Arbeit ist folgendermassen vorgegangen: Es wird die Bildungswärme V der einzelnen Verbindungen abgeschätzt, indem man im Bornschen Kreisprozess für I , E , S und D experimentelle Werte benutzt und U nach der Formel $a \cdot e^2 \cdot N \cdot \frac{1}{r_{\text{Kat}} + r_{\text{An}}}$ abschätzt. Dabei bedeutet: r_{Kat} und r_{An} die Radien nach GOLDSCHMIDT und a die MADELUNG-Zahl, für die für Mono- und Dihalogenide die grössten überhaupt möglichen Werte eingesetzt werden; für Tri- und Tetrahalogenide wird a abgeschätzt. Es wird dann folgendermassen gefolgert: 1. Ergibt sich V als positiv, so ist die betreffende Verbindung als Ionenverbindung beständig. 2. Ist V negativ, so sind zwei Fälle möglich: a) entweder ist die Verbindung überhaupt nicht existenzfähig oder aber b) sie ist nur als Atom-, nicht aber als Ionenverbindung beständig.

Diese Art der Schlussfolgerung führt die Verfasser in vieler Beziehung zu sehr wertvollen Ergebnissen; für die Festlegung einer Grenze zwischen den verschiedenen Bindungsarten wird die Tragfähigkeit des Ansatzes aber überschätzt. Die benutzte Formel für die Gitterenergie ist nicht sehr genau; sie stellt nur eine erste Näherung dar, BORNSCHE Abstossung und Polarisierungseffekte sind nicht berücksichtigt. Dies

Übergang von Ionen- in Atombindung im Einzelmolekül.

Würde an irgendeiner Stelle von Reihen wie $(LiF) \dots (F_2)$ innerhalb des Einzelmoleküls ein sprunghafter Wechsel der Bindungsart erfolgen, so könnte sich dieser darin äussern, dass der Gang der Molekülenergien und damit auch der Quotienten $\frac{M_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$ ¹⁾ eine Diskontinuität zeigte. Das ist, soweit man bei der Unsicherheit der Radienschätzung²⁾ überhaupt bestimmte Aussagen machen kann, bei den letzten Gliedern nicht der Fall.

letztere mag für Koordinationsgitter unbedenklich sein; bei Molekülen und damit auch bei Molekülgittern sind die Polarisationsseffekte aber sehr viel grösser, sie können nach S. 23 über 50% betragen! U bzw. M sind dann nicht mehr linear von $\frac{1}{r}$ abhängig, sondern sehr viel kompliziertere Funktionen von $\frac{1}{r}$. Die Schlüsse von RABINOWITSCH und THILO wären daher erst dann zulässig, wenn gezeigt würde, dass auch die freien Moleküle unter Annahme von Ionenbindung nicht berechenbar sind.

Dass auch für Koordinationsgitter die Tragfähigkeit des Ansatzes überschätzt ist, ergibt sich aus folgendem: Für $AgCl$ und AgJ berechnen sich nach RABINOWITSCH und THILO Bildungswärmen von +0.7 bzw. -0.7 E.V. Daraus wird geschlossen, dass $AgCl$ als Ionenbindung möglich ist, AgJ dagegen nicht. Der nachstehende Vergleich aller Silberhalogenide ergibt aber folgendes Bild (alle Angaben in E.V.):

	V berechnet nach RABINOWITSCH und THILO	$V_{\text{gef.}}$	Differenz $V_{\text{ber}} - V_{\text{gef}}$
AgF	+ 2.3	+ 2.0	+ 0.3
$AgCl$	+ 0.7	+ 1.3	- 0.6
$AgBr$	+ 0.3	+ 1.0	- 0.7
AgJ	- 0.7	+ 0.6	- 1.3

Für eine Beurteilung wirklich brauchbar sind nur die Differenzen; wie man sieht, ist von einem Sprung zwischen $AgBr$ und AgJ gar keine Rede, die Werte fallen vielmehr ganz regelmässig. Wir müssen daher auch hier den Schluss von RABINOWITSCH und THILO, dass man auf Grund der energetischen Verhältnisse die Bindungsart eindeutig bestimmen könne, ablehnen.

¹⁾ Gegenüber der etwas unübersichtlichen Darstellung von M_{exp} selbst bedeutet die Bildung des Quotienten $\frac{M_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$ nur die Bezugnahme auf ein Vergleichsmass, das den Einfluss von Ladung und Grösse des Kations ausschaltet.

²⁾ $N(3)$ -Verbindungen sind weggelassen, da sich der Radius von N^{+++} nicht sicher abschätzen lässt. Dem Verlauf der Kurve würde $r = 0.4 \text{ \AA}$ entsprechen. RABINOWITSCH und THILO schätzen 0.7 \AA ab.

Vergleicht man jedoch die Werte von M_{exp} mit M_{theor} oder, was auf dasselbe herauskommt, mit M_{norm} (vgl. Fig. 3), so erhält man ein etwas anderes Bild: Bis zur vierten Gruppe, d. h. solange Edelgas-konfiguration des Kations vorhanden ist, stimmen, wie bereits erwähnt, die beiden Quotienten befriedigend überein. Es treten aber um so grössere Abweichungen auf, je weiter man nach rechts fortschreitet, d. h. je weniger „edelgasähnlich“ das Kation wird. Man könnte hieraus vielleicht schliessen, dass der Übergang zur Nicht-edelgaskonfiguration gleichzeitig das Umschlagen der Ionen- in die Atombindung bedeute.

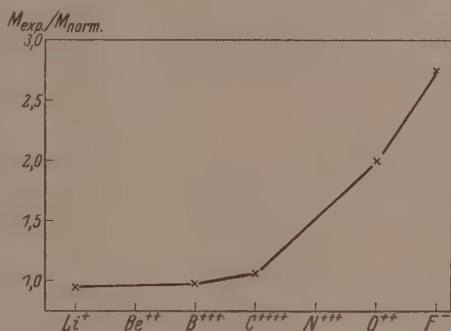


Fig. 3. Verlauf des Quotienten $\frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{norm}}}$ bei einigen Chloriden.

Dass man aber auch hierbei vorsichtig sein muss, zeigt eine Überlegung, wodurch denn die „Atombindung“ in bezug auf Molekülenergie und Abstände charakterisiert ist. Gasförmiges Jod hat sicher Atombindung. Man könnte versuchen, seine Molekülenergie unter der sicherlich falschen Annahme zu berechnen, das (J^+J^-) vorliegt. Ein solches Molekül sollte etwa die gleichen Dimensionen haben wie (Cs^+J^-) . Versucht man, mit dem von BORN und HEISENBERG¹⁾ für dieses Molekül berechneten Abstände die Bildungsenergie von (J_2) aus gasförmigem J^+ und J^- zu berechnen unter der Annahme, dass im Molekül nicht Atom-, sondern Ionenbindung vorliegt, so erhält man einen viel zu kleinen Wert für die Molekülenergie. Nun ist tatsächlich der wirkliche Abstand im Jodmolekül um 15% kleiner als der von BORN und HEISENBERG für $(\text{Cs}J)$ wahrscheinlich gemachte. Jedoch selbst wenn man den für J_2 gemessenen Abstand zugrunde legt, erhält

1) BORN und HEISENBERG, Z. Physik **23**, 388. 1924.

man immer noch eine um 30% zu kleine Molekülenergie. Man kann es demnach für die Atombindung als charakteristisch ansehen, dass der Abstand kleiner ist als bei reiner Ionenbindung, während die Molekülenergie grösser wird; aber das Steigen der letzteren ist erheblich grösser als der Verminderung der Abstände entspricht.

Genau dieses selbe Verhalten hatten wir aber¹⁾ (vgl. S. 15) bereits als charakteristisch für Verbindungen wie $AgCl$, $AgBr$ usw. im festen Zustande gefunden, für die man doch wohl kaum Atombindung annehmen kann. Die genannten Eigentümlichkeiten der Atombindung in energetischer Beziehung sind also den Ionenverbindungen durchaus nicht fremd und daher auch nicht geeignet, eine Entweder-Oder-Entscheidung zwischen den beiden Bindungsarten herbeizuführen. Vielmehr spricht gerade dieses Verhalten dafür, dass in energetischer Beziehung der Übergang kontinuierlich ist. Gewiss kann man sagen, dass Verbindungen wie ClF , OCl_2 usw. vom Zustande idealer Ionenbindung schon sehr weit entfernt sind, die Möglichkeit, eine scharfe Grenze zu ziehen, besteht jedoch auf Grund des energetischen Verhaltens nicht.

Freilich beweist das nicht notwendigerweise, dass eine solche nicht vorhanden sein kann. Man wird hierfür erst abwarten müssen, ob die Untersuchung weiterer Eigenschaften Handhaben für eine solche Unterscheidung liefern wird. Der Verlauf der meisten Eigenschaften ist jedenfalls, wie insbesondere K. FAJANS immer wieder nachdrücklich betont hat, kontinuierlich.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass nach Tabelle 3 auch beim Übergang vom $[AgBr]$ zum $[AgJ]$, d. h. vom $NaCl$ - zum ZnS -Gitter, der nach GRIMM und SOMMERFELD²⁾ dem Übergang von der Ionen- zur Atombindung entsprechen soll, keine irgend geartete Besonderheit in den Energieverhältnissen zu erkennen ist. Ebensowenig ist dies der Fall, wenn man von den Chloriden zu den Jodiden der Schwermetalle übergeht, wie unter anderem die Zn -, Cd - und Pb -Salze deutlich zeigen. Die Schlussfolgerung von RABINOWITSCH und THILO, dass man in den Gitterenergien „einen neuen Beweis dafür sehen könne, dass Stoffe wie CoJ_2 , NiJ_2 . . . CdJ_2 , AuJ , AgJ , sowie SnJ_2 . . . $HgCl_2$ (vielleicht auch $CuCl$) im festen Zustande als Atomverbindungen anzusehen seien“, bedeutet also die Festlegung einer ganz willkürlichen Grenze, die dem wirklichen Verlauf nicht gerecht wird.

¹⁾ Allerdings für Gitter! ²⁾ GRIMM und SOMMERFELD, Z. Physik 36, 36. 1926.

Gesetzmässigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente.

Von

Gunnar Hägg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 30.)

Wenn bei den in der Überschrift genannten Verbindungen das Verhältnis Metalloidatomradius:Metallatomradius einen gewissen Wert nicht überschreitet, entstehen sehr einfache Kristallstrukturen, die als „Einlagerungsstrukturen“ charakterisiert werden. Die Existenzbedingungen dieser Strukturen werden diskutiert, wobei weitgehende Gesetzmässigkeiten gefunden werden.

Vor etwas mehr als einem Jahre wurde vom Verfasser gezeigt¹⁾, wie die Phasen von *H*, *B*, *C* und *N* mit Übergangsmetallen²⁾ metallisch sind im Gegensatz zu Phasen zwischen diesen Metalloiden und anderen Metallen³⁾. Phasen zwischen Metallen und anderen Metalloiden als *H*, *B*, *C* und *N* zeigen nicht diese Regelmässigkeiten, die wahrscheinlich in Zusammenhang mit der kleinen Atomgrösse von *H*, *B*, *C* und *N* stehen. Ordnet man die Metalloide nach steigendem Atomradius, so bekommt man die Reihe *H* ($r_H = 0.46 \text{ \AA}$), *O* ($r_O = 0.60 \text{ \AA}$), *N* ($r_N = 0.71 \text{ \AA}$), *C* ($r_C = 0.77 \text{ \AA}$), *B* ($r_B = 0.97 \text{ \AA}$), *S* ($r_S = 1.04 \text{ \AA}$) usw. *H*, *O*, *N*, *C* und *B* sind also die fünf Metalloide mit dem kleinsten Atomradius. Dass die Oxyde nicht die Regelmässigkeiten der Hydride, Nitride, Carbide und Boride zeigen, beruht wohl darauf, dass sie alle Ionenverbindungen sind und dadurch einen ganz anderen Charakter bekommen.

Es wurde in dem zitierten Aufsatz gezeigt, dass, wenn die Metalloidatome klein im Verhältnis zu den Metallatomen sind, die Phasen immer sehr einfache Kristallstrukturen besitzen. Überschreitet der Metalloidatomradius einen gewissen Wert relativ zum Metallatom-

¹⁾ G. HÄGG, Z. physikal. Ch. (B) 6, 221. 1929. ²⁾ Die Elemente 21 *Sc* bis 28 *Ni*, 39 *Y* bis 46 *Pd*, 57 *La* bis 78 *Pt* und 89 *Ac* bis 92 *U*, wo in jeder Reihe die hinzukommenden Elektronen sich nicht aussen, sondern in inneren Niveaus anlagern. Auch den Metallen 29 *Cu* und 79 *Au* kann unter Umständen der Charakter von Übergangselementen zugeschrieben werden. ³⁾ Der ausgeprägte Metallcharakter dieser Phasen geht auch durch die neulich ausgeführten Untersuchungen von W. MEISSNER und H. FRANZ (Naturw. 18, 418. 1930) hervor, welche zeigen konnten, dass *MoC*, *NbC*, *TaC*, *VN*, *TiN* und wahrscheinlich auch *TiC* in der Nähe des absoluten Nullpunktes supraleitend sind.

radius, so werden aber die Strukturen verwickelter. Es wurde angenommen, dass, wenn die Metalloidkonzentration nicht zu hoch ist, die einfachen Strukturen immer Metallatomgitter dichtester Kugelpackungen bilden. Die seitdem ausgeführten Untersuchungen zeigen, dass auch einige andere einfache Metallatomgitter auftreten, obwohl die weitaus grösste Anzahl der einfachen Metallatomgitter dichteste Kugelpackungen sind.

In der folgenden Darstellung werden nachstehende Bezeichnungen wiederholt benutzt: M = Metall; X = Metalloid; r_M , r_X , r_{Fe} usw. gleich Wirkungsradius eines Metallatoms, Metalloidatoms, Eisenatoms usw.; r = relativer Metalloidatomradius = $r_X : r_M$.

Tabelle 1.

Relative Metalloidatomradien $r = r_X : r_M$ (r_M und r_X in Å).

$r_M =$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	1.51	1.45	1.33	1.27	1.29	1.26	1.25	1.24
B	0.64	0.67	0.73	0.76	0.75	0.77	0.78	0.78
C	0.51	0.53	0.58	0.61	0.60	0.61	0.62	0.62
N	0.47	0.49	0.53	0.56	0.55	0.56	0.57	0.57
H	0.30	0.32	0.35	0.36	0.36	0.37	0.37	0.37

$r_M =$	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd
	1.6	1.59	1.46	1.38	—	1.32	1.34	1.37
B	0.61	0.61	0.66	0.70	—	0.73	0.72	0.71
C	0.48	0.48	0.53	0.56	—	0.58	0.57	0.56
N	0.44	0.45	0.49	0.52	—	0.54	0.53	0.52
H	0.29	0.29	0.32	0.33	—	0.35	0.34	0.34

$r_M =$	La—Ce	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
	1.85—1.6	1.57	1.45	1.39	1.37	1.33	1.35	1.39
B	0.52—0.61	0.62	0.67	0.70	0.71	0.73	0.72	0.70
C	0.42—0.48	0.49	0.53	0.55	0.56	0.58	0.57	0.55
N	0.38—0.44	0.45	0.49	0.51	0.52	0.53	0.53	0.51
H	0.25—0.29	0.29	0.32	0.33	0.34	0.35	0.34	0.33

$r_M =$	Ac	Th	Pa	U	
	—	1.78	—	etwa 1.6	
B	—	0.55	—	0.61	$r_B = 0.97$
C	—	0.43	—	0.48	$r_C = 0.77$
N	—	0.40	—	0.44	$r_N = 0.71$
H	—	0.26	—	0.29	$r_H = 0.46$

Die Bedingung für das Entstehen von einfachen Strukturen.

In der Tabelle 1 sind die relativen Metalloidatomradien $r = r_N : r_M$ für die in Frage kommenden Elementkombinationen zusammengestellt.

Die Werte r_M gründen sich, soweit möglich, auf Atomabstände der reinen Metalle in 12-Koordination gemäss den neuesten Messungen. In den Fällen, wo nur die Atomabstände in 8-koordinierten Metallgittern bekannt sind, sind die daraus erhaltenen Radienwerte mit 1.017 multipliziert. Dieser Faktor entspricht der Vergrösserung des Eisenatomradius, wenn man von 8-Koordination (α -Fe, nach PHRAGMÉN $a = 2.8607 \text{ \AA}$) zu 12-Koordination (γ -Fe, nach ÖHMAN $a = 3.562 \text{ \AA}$ bei Zimmertemperatur) übergeht. Dies ist nämlich der einzige Fall, wo man die Radienänderung beim Übergang 8-Koordination \rightarrow 12-Koordination bei einem reinen Metall direkt gemessen hat.

Für r_c und r_N sind die von GOLDSCHMIDT angenommenen Werte benutzt. Der Wert für r_B wurde aus der Struktur von $Fe_2B^{1)}$ und der Wert von r_H aus verschiedenen Messungen an Hydriden berechnet¹⁾.

Bei allen Berechnungen, bei denen Wirkungsradien von Atomen verwendet werden, darf man nie ihre sehr schwankenden Werte vergessen und niemals die Anforderungen an Schlüsse, die mit Hilfe von Betrachtungen über Wirkungsradien gezogen sind, zu weit treiben. Besonders bei den in dieser Arbeit in Frage kommenden Strukturen ist die Festlegung der Werte der Metalloidatomradien ziemlich willkürlich. Die Hauptsache ist jedoch, dass die benutzten Werte die relative Grösse der Metalloidatome untereinander richtig wiedergeben.

Bei einer Phase, in welcher Metalloidatome durch Einlagerung in die Zwischenräume eines Metallgitters gelöst werden, steigen die Gitterdimensionen mit der Metalloidkonzentration. Denkt man sich alle Metalloidatome in gleichwertige Zwischenräume eingelagert — wohl die einzige Annahme, die wir machen können und durch alle Erfahrungen gestützt —, so besteht also die Lösung darin, dass eine wachsende Anzahl von gleichwertigen Zwischenräumen mit Metalloidatomen besetzt werden unter gleichzeitiger Gittererweiterung. Der Abstand Metallatomzentrum—Metalloidatomzentrum wächst also. Gemäss dem Sinn des Wortes Wirkungsradius muss man annehmen, dass Kontakt zwischen den Metalloidatomen und den nächsten Metallatomen immer vorhanden ist, so dass das Gitter als ein Bau aus sich berührenden Kugeln mit Radien gleich den Atomwirkungsradien betrachtet werden kann. Setzt man einen konstanten Metallatomradius voraus, so bekommt man also einen mit der Metalloidkonzentration wachsenden Metalloidatomradius. Dies spricht nicht gegen einen Einlagerungsmechanismus, wie den eben erwähnten, aber hebt die selbstverständliche Tatsache hervor, dass die Wirkung der eingelagerten Atome sich nicht nur bis zu den nächsten Metallatomen erstreckt.

¹⁾ G. HÄGG, Z. physikal. Ch. (B) 11, 152. 1930.

Um verschiedene Metalloidatomradien vergleichbar zu bekommen, muss man sie also aus Strukturen mit denselben Metalloidkonzentrationen bestimmen. Die hier für r_H , r_N und r_C benutzten Werte entsprechen alle 50 Atomproz. Metalloid. Die Abnahme der Radienwerte bei kleineren Konzentrationen zeigen die 33 Atomproz. Metalloid entsprechenden Werte $r_H = 0.42 \text{ \AA}$, $r_N = 0.69 \text{ \AA}$, $r_C = 0.73 \text{ \AA}$ und den 20 Atomproz. N entsprechenden Wert $r_N = 0.63 \text{ \AA}$. Die Abnahme ist also nicht unbeträchtlich. Für den Boratomradius sind bis jetzt nur die aus Fe_2B und Ni_2B berechneten Werte 0.97 bzw. 0.96 \AA bekannt.

Das theoretisch richtigste wäre unter diesen Umständen mit dem partiellen molaren Metalloidatomvolumen $\frac{\partial V}{\partial n_X}$ zu rechnen. Teils ist aber die Abhängigkeit des Volumens von der Metalloidkonzentration nicht mit genügender Genauigkeit bekannt, um diesen Ausdruck ableiten zu können, und teils ist das partielle molare Metalloidatomvolumen bei den kristallgeometrischen Überlegungen bei weitem nicht so verwendbar wie der Metalloidatomradius.

Alle untersuchten Phasen, wo $r < 0.59$ ist, zeigen einfache Strukturen. Ist $r > 0.59$, so sind die Strukturen mit Ausnahme einiger Grenzfälle mit r nur wenig grösser als 0.59 und sehr kleiner Metalloidkonzentrationen¹⁾ immer viel komplizierter. (In dem am Anfang zitierten Aufsatz wurden die Werte $r_M:r_X$ verglichen, wobei der kritische Wert zu $1.7 = \frac{1}{0.59}$ angegeben wurde. Die einfachen Strukturen werden gefunden, wenn $r_M:r_X > 1.7$ ist. Aus verschiedenen Gründen wird in diesem Aufsatz immer mit dem reziproken Wert $r_X:r_M$ gerechnet.)

Es ist ja gewissermassen eine konventionelle Frage, wo die Grenze zwischen „einfachen“ und „komplizierten“ Strukturen liegt. Im vorliegenden Fall ist aber der Unterschied zwischen den bei $r < 0.59$ und den bei $r > 0.59$ auftretenden Strukturen so auffallend, dass man diese Grenze sehr leicht ziehen kann. Wie im folgenden gezeigt wird, gehören die Metallatomgitter der „einfachen“ Strukturen einem von vier Typen an, wo die Metallkoordinationszahl 12 oder 8 ist und die primitiven Elementarzellen höchstens zwei Metallatome beherbergen. Durch die in einigen Fällen eintretenden, meistens sehr kleinen, Deformationen dieser Typen sinkt natürlich streng genommen die Koordinationszahl, aber wird nie kleiner als 4. Die Primitivzelle enthält auch bei diesen deformierten Strukturen nie mehr als zwei Metallatome. Die Gitter der „komplizierten“ Strukturen sind mit Ausnahme von den demselben Gittertypus angehörenden Verbindungen Fe_2B und Ni_2B ²⁾ nicht mit Sicherheit bekannt. Beim Fe_2B -Typus, der

¹⁾ Siehe Anm. 1, S. 37.

²⁾ G. HÄGG, loc. cit.

sicher einfacher als die Strukturen der übrigen bekannten „komplizierten“ Verbindungen aufgebaut ist, ist die Koordinationszahl der Eisenatome in der ersten Sphäre 3 und die primitive Zelle enthält vier Eisenatome.

Ein Unterschied zwischen den „einfachen“ und den „komplizierten“ Strukturen liegt auch darin, dass bei den ersteren die Homogenitätsgebiete der Phasen beinahe immer ziemlich breit sind, während bei den letzteren bis jetzt in keinem Fall ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet nachgewiesen ist.

Nur bei den Boriden und Carbiden sind r -Werte auf beiden Seiten des Wertes 0.59 möglich. Von Boriden sind nur Fe - und Ni -Boride bisher untersucht worden; r ist in beiden Fällen >0.59 und die Strukturen sind kompliziert. Es wäre von grossem Interesse nachzusehen, ob bei den Boriden der seltenen Erdmetalle und Th einfache Strukturen auftreten. Die Boriden von Y , Zr , Hf und U liegen auch sehr nahe an der Grenze.

Die Carbide von Cr , Mn , Fe , Co und Ni entsprechen $r > 0.59$ und zeigen komplizierte Strukturen¹⁾. Für alle übrigen Carbide ist $r < 0.59$ und bei dreizehn untersuchten solchen Systemen sind nur einfache Strukturen bekannt.

¹⁾ Es muss bemerkt werden, dass in den Systemen $Fe-C$ und $Mn-C$, wo r nur wenig grösser als 0.59 ist (0.61 bzw. 0.60), bei geringem C -Gehalt Phasen existieren, die einfache Strukturen besitzen. In $\gamma-Fe$ und $\gamma-Mn$ löst sich nämlich Kohlenstoff, wobei die Kohlenstoffatome in den Zwischenräumen der einfachen (flächenzentriert kubischen bzw. tetragonalen, aber nahe kubischen) Metallatomgitter eingelagert werden. Dasselbe gilt auch für eine Phase im ternären System $Fe-Mn-C$ mit Metallatomgitter von hexagonaler dichtester Kugelpackung, die neulich in diesem Institut von E. ÖHMAN gefunden wurde. Der C -Gehalt ist in allen diesen Phasen gering und in keinem Falle grösser als 8 Atomproz. Es handelt sich also um Phasen, die nur kleine Mengen Metalloidatome mit r -Werten wenig grösser als 0.59 enthalten. Wenn man das, was im Beginn dieses Abschnitts von der Abnahme des Metalloidatomradius mit sinkender Metalloidkonzentration gesagt wurde, in Betracht zieht, so ist das Auftreten der einfachen Strukturen unter solchen Verhältnissen nicht überraschend. Wenn dagegen bei grösseren r -Werten, wie z. B. im System $Fe-B$ ($r = 0.77$) die Metalloidatome bei der Lösung in der Metallphase nicht addiert werden, sondern die Metallatome substituieren, wird die Einheitlichkeit des Metallatomgitters zerstört. — Auch wenn man die entstandene Uneinheitlichkeit entweder wegen der kleinen gelösten Metalloidmenge oder wegen statistisch unregelmässiger Verteilung der substituierten Atome nicht in den Photogrammen vermerkt, kann man in solchen Fällen nicht von einfachen Metallatomgittern sprechen.

Für alle Nitride und Hydride ist $r < 0.59$; alle untersuchten Nitridsysteme (zehn) und Hydridsysteme (vier) zeigen in Übereinstimmung hiermit einfache Strukturen.

Wie im folgenden gezeigt wird, sind die meisten Metallatomgitter der einfachen Strukturen mit dem gewöhnlichsten Gitter der reinen Metalle identisch. In den Zwischenräumen dieser Metallatomgitter sind die Metalloidatome eingelagert. Man könnte darum die Existenz eines kritischen r -Wertes dadurch erklären, dass die Metallatomgitter nur eine gewisse Ausdehnung durch die eingelagerten Metalloidatome vertragen können. Eine solche Erklärung wird durch die Tatsache gestützt, dass die komplizierten Strukturen kleinere Atomvolumina zeigen als eine theoretische einfache Struktur mit derselben Zusammensetzung besitzen würde. Aus der Tabelle 2 geht dies deutlich hervor.

Tabelle 2. Volumina pro Metallatom in \AA^3 .

System	Atomprozent Metalloid						
	0	20	25	28.6	33.3	40	50
<i>Fe-N</i>	11.3	13.6	—	14.0	14.7	—	—
<i>Fe-C</i>	11.3	—	12.8	—	—	—	—
<i>Fe-B</i>	11.3	—	—	—	13.8	—	16.4
<i>Cr-N</i>	11.5	—	—	—	14.9	—	17.7
<i>Cr-C</i>	11.5	12.6	—	13.7	—	14.9	—

In der Tabelle sind die Volumina pro Metallatom in \AA^3 für die Phasen der Systeme *Fe-N*, *Cr-N* (einfache Strukturen) und *Fe-C*, *Fe-B*, *Cr-C* (komplizierte Strukturen) verglichen. Es ist nicht immer möglich Phasen von analoger Zusammensetzung zu vergleichen, aber man sieht doch, wie in den Systemen mit komplizierten Strukturen die Volumina mit der Metalloidkonzentration langsamer wachsen als in den Systemen mit einfachen Strukturen, obgleich die *C*- und *B*-Atome grössere Radien haben als die *N*-Atome. Sehr klar sieht man dies auch, wenn man z. B. das Volumen pro Metallatom für *FeB* unter der Voraussetzung berechnet, dass diese Verbindung eine einfache Struktur wie *CrN* ($=\text{NaCl}$ -Struktur) hätte. Das Volumen pro *Fe*-Atom würde dann etwa 22.2 \AA^3 betragen, während die kompliziert aufgebaute Verbindung ein Volumen pro *Fe*-Atom von nur 16.4 \AA^3 besitzt.

Es scheint also, als ob die einfachen Metallatomgitter nur bis zu einer gewissen Grenze ausgedehnt werden können. Werden die Metalloidatome im Vergleich zu den Metallatomen zu gross, so lagert

sich das Metallatomgitter unter Bildung von mehr kompakten und zugleich mehr komplizierten Strukturen um.

Man bekommt den Eindruck, dass die Phasen mit einfachen Strukturen sich von allen übrigen Verbindungen überhaupt wesentlich unterscheiden. Der Verfasser glaubt, dass das Wort „Einlagerungsstruktur“ eine gute Vorstellung über die Strukturen dieser Phasen gibt. Man betrachtet die Strukturen dann als Einlagerungen (geordnete oder ungeordnete) von Metalloidatomen in den Zwischenräumen von sehr einfachen Metallatomgittern, die auch in fast allen Fällen identisch mit den bei den reinen Metallen gewöhnlichsten Gitter sind.

Im folgenden Abschnitt werden diese Metallgitter beschrieben und im darauffolgenden Abschnitt die verschiedenen Einlagerungsmöglichkeiten der Metalloidatome besprochen.

Die Metallatomgitter der Einlagerungsstrukturen.

Wie schon erwähnt, nahm der Verfasser früher an, dass nur Metallatomgitter von den zwei Typen dichtester Kugelpackungen bei den einfachen Strukturen auftreten. Schon damals war eine Ausnahme bekannt, nämlich die Verbindung WC , wo die Metallatome ein einfach hexagonales Gitter bilden. Es wurde als Erklärung angenommen, dass es eine gewisse maximale Metalloidkonzentration gibt, oberhalb welcher die dichtesten Packungen nicht existieren können, und dass diese Grenze bei WC überschritten war. Die Existenz einer solchen Grenze ist an sich sehr plausibel, aber man sollte erwarten, dass sie z. B. bei CrN , wo r noch etwas grösser als bei WC (0.56 gegen 0.55 bei WC) ist, wenigstens ebenso früh erreicht werden sollte. Da Ausnahmen auch bei MoN ($r = 0.52$) und TaH ($r = 0.32$) gefunden worden sind, muss man annehmen, dass die bei den Einlagerungsstrukturen möglichen Metallatomgitter nicht nur auf die zwei dichtesten Kugelpackungen beschränkt sind. Die Existenz auch von anderen einfachen Metallatomgittern ist ja nicht merkwürdiger als das Vorhandensein von solchen Gittern bei den reinen Metallen.

In der Tat kann man die bis jetzt bei den Einlagerungsstrukturen gefundenen Metallatomgitter auf vier Grundtypen zurückführen, nämlich:

12a. Die kubische dichteste Kugelpackung = das flächenzentriert kubische Gitter. Koordinationszahl 12.

12b. Die hexagonale dichteste Kugelpackung. Koordinationszahl 12.

8a. Das raumzentriert kubische Gitter. Koordinationszahl 8.

8b. Das einfach hexagonale Gitter mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1$. Koordinationszahl 8.

Bei den Bezeichnungen der vier Typen, die auch im folgenden verwendet werden, bedeutet die Zahl die Koordinationszahl der Metallatome in der ersten Sphäre. Die Buchstaben unterscheiden nur die verschiedenen Gitter mit derselben Koordinationszahl. Würde man z. B. bei den Einlagerungsstrukturen ein drittes Gitter mit der Koordinationszahl 8 finden, so würde man es mit 8c bezeichnen.

Von 37 intermediären Phasen mit Einlagerungsstrukturen können 24 vom Typus 12a, 10 vom Typus 12b, 1 vom Typus 8a und 2 vom Typus 8b abgeleitet werden. Man sieht, wie die dichtesten Kugelpackungen überwiegen. Die drei ersten von den genannten Typen sind ja auch bei den reinen Metallen die weitaus gewöhnlichsten Gitter. Typus 8b dagegen ist bei reinen Metallen nie beobachtet. Charakteristisch für alle vier Typen sind ihre hohen Koordinationszahlen.

Einige von den untersuchten intermediären Phasen mit Einlagerungsstrukturen haben Metallatomgitter, die nur durch Deformation aus einem von den vier Typen abgeleitet werden können.

Wie später gezeigt wird, kann man bei den Einlagerungsstrukturen zwei Haupttypen unterscheiden. Im ersten, der am gewöhnlichsten ist, sind einfache Metalloidatome in den Lücken des Metallatomgitters eingelagert. Im folgenden sind diese Typen als „normale Einlagerungsstrukturen“ bezeichnet. Im zweiten Haupttypus sind die Metalloidatome paarweise in den Lücken eingelagert. Zu diesem Typus gehören eine geringe Anzahl von Phasen mit der Formel MX_2 . Die resultierenden Strukturen werden als „ X_2 -Strukturen“ bezeichnet.

Zuerst werden die Deformationen der Metallatomgitter bei den normalen Einlagerungsstrukturen erörtert. Bei diesen Strukturen sind Deformationen verhältnismässig selten und immer sehr gering.

Beim Metallatomgittertypus 12a, dem flächenzentriert kubischen Gitter, ist nur eine Art von Deformation beobachtet; sie entsteht durch Zusammendrücken des Gitters in der Richtung einer der vierzähligen Achsen. Das Resultat wird ein flächenzentriert tetragonales Gitter mit $\frac{c}{a} < 1$. Die einzigen Beispiele einer solchen Deformation sind die Phasen δ und η im System $Mn-N$ und β im System $Mo-N$. Das

kleinste beobachtete Achsenverhältnis beträgt 0.961 (η - $Mn-N$ und β - $Mo-N$) einer grössten Deformation von 3.9 % entsprechend.

Die Metallatomgitter vom Typus hexagonaler dichtester Kugelpackung (12b) sind ja eigentlich nur als undeformiert anzusehen, wenn ihr Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1.633$ ist. Dieses ideale Achsenverhältnis ist ja auch bei reinen Metallen mit dieser Struktur nur selten erreicht. Das kleinste beobachtete Achsenverhältnis beträgt bei den Einlagerungsstrukturen 1.573 und wurde bei der β -Phase im System $Mo-C$ gemessen. Die entsprechende Deformation wird 3.7 %.

Im System $Fe-N$ wurde in der Nähe der Zusammensetzung Fe_2N eine andere Deformationsart der hexagonalen dichtesten Packung wahrgenommen. Hier ist durch eine geringe Deformation die hexagonale Symmetrie zu rhombisch reduziert. Geht man von einem Gitter hexagonaler dichtester Packung mit $\frac{c}{a} = 1.633$ aus und drückt die c -Achse um 2.2 % zusammen und verlängert danach eine von den längeren Basisdiagonalen unter Konstanthaltung der senkrecht dagegen stehenden a -Achse um 0.56 %, so gelangt man zum Achsenverhältnis des basiszentriert rhombischen Metallgitters dieser Phase.

Rechnet man nur mit den intermediären Phasen und sieht von Metalloidlösungen in raumzentriert kubischen Metallphasen (z. B. H in Ta) ab, so ist das raumzentriert kubische Metallatomgitter nur als deformiert bekannt, und zwar nur bei der Phase TaH . Wird in einem raumzentriert kubischen Gitter eine Diagonale einer Kubusfläche um 0.49 % zusammengedrückt und die senkrecht auf dieser Kubusfläche stehende Kubuskante um 1.0 % verlängert, so bekommt man das Ta -Gitter von TaH . Um dieses Gitter auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem zu beziehen, wählt man zweckmässig flächenzentrierende rhombische Achsen.

Wenn man ein einfach hexagonales Gitter aus sich einander berührenden Kugeln aufbaut, erhält es ein Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1$.

Die Koordinationszahl wird 8. Dieses Gitter bildet den vierten Grundtypus 8b. Undeformierte Phasen, die das ideale Achsenverhältnis 1 besitzen, sind nicht gefunden. Die zwei Phasen MoN und WC , deren Metallatomgitter aus Typus 8b hergeleitet werden können, haben Achsenverhältnisse von 0.980 bzw. 0.975. Sie entsprechen einer Zusammendrückung in der Richtung der c -Achse von 2 bzw. 2.5 %.

Man sieht also, wie bei den normalen Einlagerungsstrukturen die Deformation, wenn eine solche vorhanden ist, sehr klein ist. Die grösste bis jetzt gemessene Deformation betrug 3.9%. Bei den X_2 -Strukturen sind die Deformationen viel grösser, was auch sehr erklärlich ist. Hier sind nämlich in den Lücken des Metallatomgitters die Metalloidatome paarweise untergebracht. Ein solches Paar hat ja im ganzen eine längliche Form und muss darum das Gitter viel mehr in einer Richtung als in den anderen ausdehnen. Es gibt zwei Arten von X_2 -Strukturen, die beide von v. STACKELBERG¹⁾ gefunden sind. In beiden Fällen geht das Metallatomgitter aus dem flächenzentriert kubischen Gitter (12a) durch Deformation hervor. Die X_2 -Gruppen stellen sich entweder alle mit ihren Längsachsen parallel einer Kubuskante, wodurch das Gitter in dieser Richtung ausgedehnt wird, oder sie lagern sich mit den Längsachsen in zwei zueinander senkrechten Richtungen, die beide parallel einer Kubusfläche liegen, so dass die zwei Achsen dieser Kubusfläche ausgedehnt werden. In beiden Fällen entsteht ein flächenzentriert tetragonales Metallatomgitter. Im ersten Fall wird aber das Achsenverhältnis $\frac{c}{a} > 1$ und im zweiten Fall < 1 . Zum ersten Typus gehören LaC_2 $\left(\frac{c}{a} = 1.18\right)$, CeC_2 $\left(\frac{c}{a} = 1.18\right)$, PrC_2 $\left(\frac{c}{a} = 1.17\right)$, NdC_2 $\left(\frac{c}{a} = 1.15\right)$, UC_2 $\left(\frac{c}{a} = 1.20\right)$ ²⁾ und zum zweiten Typus ThC_2 $\left(\frac{c}{a} = 0.903\right)$, ZrH_2 $\left(\frac{c}{a} = 0.894\right)$ ³⁾.

Die Einlagerung der Metalloidatome im Metallatomgitter.

Bei den Einlagerungsstrukturen ist es wegen des geringen Streuvermögens der Metalloidatome im Verhältnis zu den Metallatomen in den meisten Fällen nicht möglich aus den Röntgenphotogrammen die

1) M. v. STACKELBERG (Z. physikal. Ch. [B] 9, 437. 1930) nimmt an, dass die von ihm untersuchten Phasen LaC_2 , CeC_2 , PrC_2 , NdC_2 und ThC_2 Ionengitter besitzen. Er basiert diese Annahme hauptsächlich auf die Strukturanalogie von den vier ersten von diesen Carbiden mit CaC_2 , das wahrscheinlich ein Ionengitter hat. Es gibt keine Möglichkeit, diese Annahme zu prüfen. Da es üblich ist, die Gitter von Verbindungen mit Metallcharakter als Atomgitter anzusehen, scheint es dem Verfasser am besten, diese Betrachtungsweise auch hier zu behalten. Es kommt ja auch sehr oft vor, dass Verbindungen mit Ionengitter und Atomgitter zu demselben Gittertypus gehören.

2) Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von H. ARNFELT im hiesigen Institut.

3) G. HÄGG, loc. cit.

Lagen der ersteren zu bestimmen. Man ist für die Lösung dieses Problems darum meistens auf Diskussionen der Raumverhältnisse des Gitters angewiesen.

Das ganze Beobachtungsmaterial deutet darauf hin, dass die Metalloidatome immer in solchen Zwischenräumen eingelagert werden, dass sie im Kontakt mit den nächsten Metallatomen stehen können, und zwar verteilen sie sich immer in den grössten Zwischenräumen, wo diese Kontaktbedingung erfüllt werden kann. Bei einem gegebenen Metallatomgitter bedeutet dies auch, dass die Metalloidatome von der unter Festhalten der Kontaktbedingung grösstmöglichen Zahl von Metallatomen umgeben werden. Sie streben also danach, die grösste Koordinationszahl zu erreichen, die mit der Kontaktbedingung vereinbar ist. Das Elementarvolumen nimmt dabei ihren unter denselben Bedingungen kleinsten Wert an.

Alle Strukturen, die durch Einlagerung der Metalloidatome in einer gewissen Art von Zwischenräumen eines gegebenen Metallatomgitters hergeleitet werden können, werden im folgenden demselben Einlagerungstypus zugezählt. Es ist dabei gleichgültig wie viele von den bezüglichen Zwischenräumen ausgefüllt sind. Auch ist die gegenseitige Anordnung der Metalloidatome, die in diesen Zwischenräumen liegen, in diesem Zusammenhang ohne Belang. Die Hauptsache ist nur, dass dieselbe Art von Zwischenräumen immer von den Metalloidatomen in Anspruch genommen wird. Hierdurch werden die Metalloidatome bei allen Phasen, die einem gewissen Einlagerungstypus angehören, in derselben Weise von Metallatomen umgeben. Die Koordinationszahl wird also konstant und man kann bei einem gegebenen Metallatomgitter die Einlagerungsart durch Angabe der Koordinationszahl charakterisieren. Im folgenden wird auch eine gewisse Einlagerungsart durch Angabe des Metallatomgitters gemäss der schon verwandten Bezeichnungsweise und Angabe der Koordinationszahl (in der ersten Sphäre) der Metalloidatome bezeichnet. Der Ausdruck 12a, 6 bezeichnet z. B. alle Einlagerungsstrukturen, entstanden durch eine solche Einlagerung von Metalloidatomen im Metallatomgitter 12a (flächenzentriert kubisch), dass jedes Metalloidatom von 6 Metallatomen in gleichen Abständen umgeben wird.

In keinem Fall sind Anzeichen eines gleichzeitigen Auftretens von verschiedenen Einlagerungsarten beobachtet. Die erwähnte Neigung der Metalloidatome, immer die grössten Lücken, bei der die Kontaktbedingung erfüllt ist, aufzusuchen, erklärt dieses Verhalten.

Bei keiner von den normalen Einlagerungsstrukturen sind nämlich mehr Metalloidatome vorhanden, als wie der vollständigen Ausfüllung der in Frage kommenden Lücken entspricht. Wenn also eine ausreichende Anzahl von geeigneten Lücken zur Verfügung steht, ist es nicht wahrscheinlich, dass sich gewisse Metalloidatome auch in kleineren Lücken placieren. Hierdurch würde auch eine wenig wahrscheinliche Ungleichwertigkeit der Metalloidatome verursacht.

Die eben entworfenen Prinzipien für eine Systematik und Nomenklatur der Einlagerungsstrukturen sind durch die auf diesem Gebiet herrschenden ganz speziellen Verhältnisse bedingt. Erstens ist bei der kleinen Anzahl von Metallatomgittern eine Charakterisierung nach diesen Gittern sehr zweckmässig. Die grossen Analogien zwischen Phasen mit verschiedenen Metalloiddkonzentrationen, die oft sehr ausgedehnte Homogenitätsgebiete der Phasen und schliesslich die Tatsache, dass die kleine Elektronenzahl der Metalloidatome im Verhältnis zu den Metallatomen die genaue Festlegung der Metalloidatomlagen in den meisten Fällen verhindert, machen eine weitere Charakterisierung, wo die Konzentration und die genauen Metalloidatomlagen belanglos sind, besonders wünschenswert. Um diese zweite Unterteilung auszuführen, braucht man nur die Art der Metalloidatomlagen, welche durch die Koordinationszahl der Metalloidatome bedingt ist, zu kennen.

Was die Verteilung der Metalloidatome auf eine gewisse Art von Lücken betrifft, kann man sicher a priori voraussetzen, dass sie sich so gleichmässig wie möglich verteilen. Bei gewissen Zusammensetzungen, wo eine solche gleichmässige Verteilung durch ein Metalloidatomgitter mit relativ kleinen Identitätsperioden wiedergegeben werden kann, verteilen sie sich wahrscheinlich derart, dass ein solches Gitter gebildet wird (z. B. bei Fe_4N). Bei anderen Zusammensetzungen, wo die Identitätsperioden eines Metalloidatomgitters sehr gross werden müssen, wird wahrscheinlich ein solches Gitter nicht gebildet, sondern eine statistische Verteilung tritt ein. Sind alle gleichwertigen Zwischenräume mit Metalloidatomen besetzt, so ist natürlich die Verteilung der Metalloidatome immer geordnet (z. B. bei CrN , TiC , TiH_2).

In der Tabelle 3 sind die bis jetzt beobachteten Typen von normalen Einlagerungsstrukturen zusammengestellt. In den zwei ersten Spalten sind die Metallatomgitter durch Angaben von Koordinationszahl und Atomkoordinaten charakterisiert. In der vierten Spalte sind die Einlagerungsmöglichkeiten durch Angaben von den

Tabelle 3.

Übersicht der normalen Einlagerungsstrukturen.

Koordinationszahl der Metallatome	Metallatomgitter und Metallatomkoordinate	Koordinationszahl der Metalloideatome	Typenbezeichnung und mögliche Koordinate der Metalloideatome	Existenzbedingung $r >$
12	12a Flächenz. kub. $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	6	12a, 6 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}$	0.41
		4	12a, 4 $\pm\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \pm\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \pm\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \pm\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	0.23
		6	12b, 6 $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$	0.41
		4	12b, 4 $00\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}, 00\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$	0.23
	12b Hex. dicht. Pack. $000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	4	8a, 4 $\pm 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \pm 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	0.29
		6	8b, 6 $\pm\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$	0.53
8	8a Raumz. kub. $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	4		
	8b Einf. hex., $\frac{c}{a} = 1$ 000	6		

für jeden Typus möglichen Metalloideatomkoordinaten definiert. Die Koordinaten beziehen sich auf dasselbe Koordinatensystem, wie die Koordinaten der Metallatome in der zweiten Kolumne und geben für eine gewisse Einlagerungsart alle gleichwertigen (in bezug auf dem Metallatomgitter) Metalloideatomlagen an. Oberhalb der Koordinaten steht die Typenbezeichnung. In der dritten Kolumne stehen die Koordinationszahlen der Metalloideatome und in der fünften die Kontaktbedingungen, die später besprochen werden.

Im Metallatomgitter 12a bekommen die Metalloideatome den grössten Raum, wenn sie in den Lagen des Einlagerungstypus 12a, 6 verteilt werden. Sie werden dann oktaedrisch von 6 Metallatomen in gleichen Abständen umgeben, d. h. ihre Koordinationszahl wird 6. Mit 50 Atomproz. Metalloid sind alle diese Lücken besetzt und eine NaCl-Struktur gebildet. Diese Struktur ist ja bei den Einlagerungs-

phasen sehr gewöhnlich. Auch kommen mehrere Phasen von Typus 12a, 6 vor, die eine kleinere Metalloidkonzentration besitzen und die man als unvollständige $NaCl$ -Strukturen bezeichnen könnte.

Kleineren Raum und kleinere Koordinationszahl bekommen die Metalloidatome beim Typus 12a, 4. Werden alle die in diesem Fall möglichen Lagen besetzt, entsteht eine CaF_2 -Struktur mit 66·7 Atomproz. Metalloid. Auch die Zinkblendestruktur mit 50 Atomproz. Metalloid kann man rein geometrisch zu diesem Typus führen. Umgekehrt darf man nicht allgemein sagen, dass eine Phase von Typus 12a, 4 mit 50 Atomproz. Metalloid Zinkblendestruktur besitzt, da man nicht weiss, ob gerade die der Zinkblendestruktur entsprechenden Lagen mit Metalloidatomen besetzt sind. Die der Zinkblendestruktur charakteristische Metalloidatomgruppierung ist jedoch wegen ihrer Regelmässigkeit in einem solchen Fall sehr wahrscheinlich. Beim Typus 12a, 4 ist jedes Metalloidatom tetraedrisch in gleichen Abständen von 4 Metallatomen umgeben.

Die zwei mit Metallatomgitter hexagonaler dichtester Kugelpackung beobachteten Einlagerungstypen 12b, 6 und 12b, 4 verhalten sich zueinander analog wie 12a, 6 und 12a, 4. Bei 12b, 6 sind die Metalloidatome oktaedrisch von 6 Metallatomen und bei 12b, 4 tetraedrisch von 4 Metallatomen umgeben. Im Gegensatz zu den Typen 12a, 6 und 12a, 4 sind aber bei den zwei 12b-Typen keine Phasen mit vollständig ausgefüllten Lücken bekannt. Die höchste gefundene Metalloidkonzentration ist etwa 33 Atomproz., der Formel M_2X entsprechend¹⁾.

Gerade wie die $NaCl$ -, CaF_2 - und Zinkblendestrukturen rein geometrisch mit den Typen 12a, 6 bzw. 12a, 4 in Zusammenhang gebracht werden können, gibt es bereits bekannte Kristallstrukturen, die geometrisch als 12b-Typen angesehen werden können. Werden bei der CdJ_2 -Struktur die Cd -Atome gegen

¹⁾ Wenn das von v. ARKEL (Physica 4, 286, 1924) untersuchte Tantalnitrid wirklich die Zusammensetzung TaN besitzt, entspricht es wahrscheinlich dem vollständig ausgefüllten Typus 12b, 6. Die Ta -Atome bilden ein 12b-Gitter und v. ARKEL glaubt, dass die N -Atome derart liegen, dass ein Wurtzitgitter, also Typus 12b, 4 gebildet wird. Solche Lagen der N -Atome sind aber sehr unwahrscheinlich, da sie einen N -Atomradius von nur 0·40 Å gestatten. Eine Struktur vom Typus 12b, 6 ergibt $r_N = 0·70$ Å, was sehr plausibel ist. Ist die Zusammensetzung wirklich TaN , liegt also hier wahrscheinlich den Typus 12b, 6 mit vollständig ausgefüllten Lücken vor. Die Möglichkeit besteht jedoch, dass die Phase nur 33 Atomproz. N enthält und also mit den schon bekannten Phasen des Typus 12b, 6 und dieser Zusammensetzung analog ist.

Metalloid- und die *J*-Atome gegen Metallatome getauscht, entsteht eine Struktur des Typus 12b, 6. Die Wurtzitstruktur entspricht dem Typus 12b, 4 mit 50 Atomproz. Metalloid, also mit der Hälfte der zugänglichen Lücken ausgefüllt. Als eine vollständig ausgefüllte Struktur dieses Typus könnte man die MoS_2 -Struktur betrachten. Das Achsenverhältnis ist aber bei MoS_2 so gross ($= 3.84$), dass das Metallatomgitter dann als sehr deformiert angesehen werden muss.

Das raumzentriert kubische Metallatomgitter 8a ist, wie schon erwähnt wurde, bei intermediären Einlagerungsphasen in undeformierter Form nicht beobachtet. Äusserst schwach deformiert kommt es aber bei der Phase *TaH* vor. Die Metalloidatome sind hier sicher in die grössten Zwischenräume des Metallatomgitters eingelagert, was in der raumzentriert kubischen Elementarzelle allen mit der Lage $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ gleichwertigen Lagen entspricht. Diese zwölf Lagen sind in der Tabelle 3 aufgenommen. Bei *TaH* sind nur zwei von diesen Lagen besetzt. Jedes Metalloidatom wird von 4 Metallatomen umgeben, die ein Tetraeder (nicht regulär) bilden. Die Koordinationszahl der Metalloidatome ist also 4. Der Einlagerungstypus wird 8a, 4 genannt.

Einlagerungen in dem einfach hexagonalen Gitter mit Achsenverhältnis $= 1$ sind bei den Phasen *MoN* und *WC* beobachtet worden. Wie erwähnt, wird hierdurch das Gitter ein wenig deformiert, so dass das Achsenverhältnis kleiner als 1 wird. Die Metalloidatome liegen auch hier mit Sicherheit in den grössten Zwischenräumen des Metallatomgitters (Koordinaten $\pm \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$) und sind dabei von 6 Metallatomen in gleichen Abständen umgeben. Bei *MoN* und *WC* ist die Hälfte dieser Lücken erfüllt. Wenn der Typus 8a, 6 wie bei diesen Phasen, bei 50 Atomproz. Metalloid vorkommt, so ist eine nickelarsenidähnliche Struktur sehr wahrscheinlich. Die gleichmässigste Verteilung der Metalloidatome erhält man nämlich, wenn sie in aufeinander stehenden Elementarzellen abwechselnd die Koordinate $+\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ besitzen. In diesem Fall wird eine *NiAs*-Struktur mit $\frac{c}{a}$ etwas kleiner als 2 gebildet. Dieses Achsenverhältnis ist also für eine solche Struktur ungewöhnlich gross, aber wie später gezeigt wird, wäre bei einer *NiAs*-Struktur mit so kleinen Metalloidatomen gerade ein solcher Wert zu erwarten.

Hiermit sind die Strukturen der normalen Einlagerungsverbindungen besprochen. Die „ X_2 -Strukturen“ unterscheiden sich, wie schon erwähnt wurde, von jenen darin, dass in jeder Lücke des Metallatomgitters die Metalloidatome paarweise eingelagert sind. Durch die längliche Form der X_2 -Gruppen werden hierdurch beträchtliche Defor-

mationen des Metallatomgitters bewirkt. Aus dieser Ursache und auch weil man bei diesen Strukturen nicht eine Metalloidatomkoordinationszahl angeben kann, sind die Bezeichnungsprinzipien, die sich bei den normalen Einlagerungsstrukturen als praktisch erwiesen, nicht verwendbar. Die bis jetzt bekannten zwei Typen von X_2 -Strukturen werden darum im folgenden nach den von v. STACKELBERG zuerst gefundenen Repräsentanten als LaC_2 - bzw. ThC_2 -Strukturen bezeichnet. Das Metallatomgitter ist in beiden Strukturen flächenzentriert tetragonal und man kann sie beide als Einlagerungen von X_2 -Gruppen in den grössten Lücken eines ursprünglich flächenzentriert kubischen Metallatomgitters ansehen. Die Orientierung der X_2 -Gruppen und die daraus verursachte verschiedenartige Deformation des Metallatomgitters ist schon besprochen worden.

Die Existenzbedingungen der verschiedenen Strukturen.

Im vorigen Abschnitt wurde erwähnt, dass die Metalloidatome immer in solchen Zwischenräumen des Metallatomgitters eingelagert werden, dass sie eine grösstmögliche Koordinationszahl erhalten unter gleichzeitiger Erfüllung der Bedingung, dass sie in Kontakt mit den umgebenden Metallatomen stehen sollen. Die Koordinationszahlen der verschiedenen Einlagerungsstrukturen sind schon besprochen und es ist daher jetzt noch die Frage der Kontaktbedingungen zu behandeln. Als letztes dieses Abschnittes kommt dann eine zusammenfassende Diskussion von Strukturbedingungen und gefundenen Strukturen.

V. M. GOLDSCHMIDT hat ja schon vor mehreren Jahren gezeigt, dass die Atome einer Atomart mit den in der ersten Sphäre koordinierten Atomen der anderen Art in Kontakt stehen müssen, wenn eine Struktur möglich sein soll. Er hat dabei die Atome als starre Sphären angesehen und die Radienverhältnisse, bei denen Kontakt möglich ist, berechnet. Der Verfasser ist hier dem Gedankengang von GOLDSCHMIDT gefolgt, hat aber die Resultate auch graphisch dargestellt, wodurch man die Volumina der verschiedenen Strukturen leicht überblicken kann.

Man denke sich deshalb die vier verschiedenen Metallatomgitter aus starren Kugeln mit dem Radius = 1 aufgebaut und verfolge die Volumänderungen, wenn Metalloidatome mit wachsendem Radius in Lagen entsprechend den verschiedenen Einlagerungsstrukturen placiert werden. Fig. 1 gibt das Resultat wieder. Die Ordinaten geben die

Volumina V pro Metallatom (der Metallatomradius als Längeneinheit) und die Abszissen die relativen Metalloidatomradien r an.

Die horizontalen Teile der Kurven geben das Gebiet an, in welchem r von Null aus wachsen kann, bevor Kontakt zwischen Metalloid- und Metallatomen entsteht. Erst wenn der dem Kontakt entsprechende r -Wert überschritten ist, beginnt V durch die ausdehnende Wirkung der Metalloidatome zu wachsen.

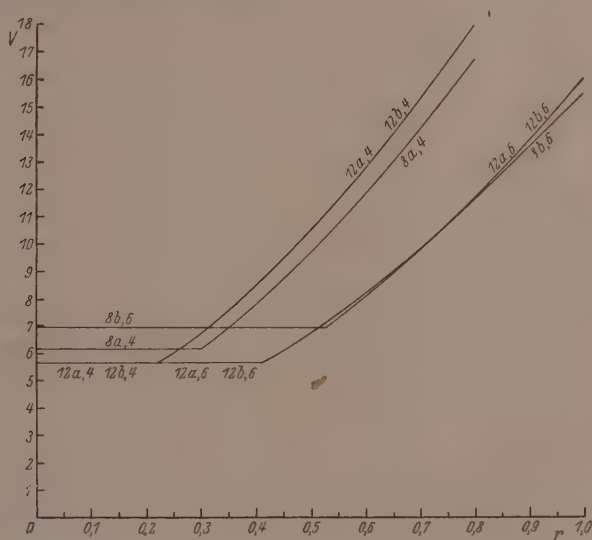


Fig. 1. Abhängigkeit der Volumina pro Metallatom vom relativen Wirkungsradius der eingelagerten Metalloidatome.

Bei der Berechnung der Kurven für die Typen mit kubischen Metallatomgittern ist ein gleichförmiges Wachsen und also Beibehalten der Symmetrie vorausgesetzt. Für die Kurven $12b,6$ und $12b,4$ wurde gleichförmiges Wachsen unter Konstanthaltung des Achsenverhältnisses $\frac{c}{a} = 1.633$ vorausgesetzt. Bei der Konstruktion der Kurve $8b,6$ war das Ausgangsgitter einfach hexagonal mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1$. Es wurde angenommen, dass die Länge der c -Achse bei der Einlagerung konstant war, und dass die Gitterausdehnung nur durch Verlängerung der a -Achse hervorgerufen wurde. Bei der Ausdehnung vermindert sich also das Achsenverhältnis. Ob diese letzte Annahme richtig ist oder nicht, ist für die Berechnung der Kontaktbedingung und für den Verlauf des kleinen Teils der gebogenen Kurve, der den r -Werten der Einlagerungsstrukturen entspricht, ohne Belang. Sie wurde gemacht, weil in den $NiAs$ -Strukturen, die, wie schon erwähnt

wurde, grosse Ähnlichkeiten mit dem Typus 8b, 6 zeigen, die Länge der *c*-Achse von der Metalloidatomgrösse auffallend unabhängig ist. Wenn *NiAs*-Strukturen, die aus demselben Metall und einer Reihe von Metalloiden mit wachsendem Atomradius bestehen, verglichen werden, zeigt sich also die Gittererweiterung hauptsächlich in der Verlängerung der *a*-Achse und einer entsprechenden Verkleinerung des Achsenverhältnisses.

Die unter der genannten Annahme für 8b, 6 erhaltene Kurve tangiert die Kurve der Typen 12a, 6 und 12b, 6 in einem Punkt, wo $r - \sqrt{3} - 1 = 0.732$ ist.

Das Achsenverhältnis des Typus 8b, 6 wird mit diesem *r*-Wert gleich $\sqrt{\frac{2}{3}} = 0.816$.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die *NiAs*-Strukturen als Einlagerungsstrukturen von Metalloidatomen in ursprünglich einfach hexagonalen Metallatomgittern mit dem Achsenverhältnis = 1 betrachtet werden können. Durch die Verteilung der Metalloidatome ist der Identitätsabstand in der *c*-Richtung verdoppelt, und wenn die Metalloidatomgrösse wächst, sinkt das Achsenverhältnis. Nimmt man an, dass die Metalloidatome in den zwei 8b, 6-Repräsentanten *MoN* und *WC* die einer *NiAs*-Struktur entsprechenden und, wie schon erwähnt, sehr wahrscheinlichen Lagen einnehmen, so wird das Achsenverhältnis 1.96 bzw. 1.95. Wegen der Kleinheit der eingelagerten Atome ist die *a*-Achse nur wenig ausgedehnt und das Achsenverhältnis demnach nur wenig kleiner als 2. Wird *r* grösser, so sinkt das Achsenverhältnis und im Gebiet der typischen *NiAs*-Strukturen, wo *r* bedeutend grösser ist, sinkt es mit steigendem *r*-Wert von etwa 1.7 bis auf etwa 1.3 herunter. Ist diese Betrachtungsweise richtig, kann man also *MoN* und *WC* als *NiAs*-Strukturen betrachten, wo das Achsenverhältnis wegen der Kleinheit der Metalloidatome sehr gross ist.

Die *r*-Werte, die dem Eintreten des Kontaktes entsprechen, sind in der fünften Kolonne der Tabelle 3 für die verschiedenen Strukturen wiedergegeben. Ist Kontakt zwischen Metalloid- und Metallatom eine Existenzbedingung für eine Struktur, so dürfen also die *r*-Werte nicht unterschritten werden. Mit Hinweis auf Fig. 1 kann diese Bedingung auch so ausgedrückt werden, dass eine Struktur nur dann möglich ist, wenn der *r*-Wert dem aufsteigenden Teil der zugehörigen Kurve entspricht. Es gibt natürlich auch eine obere Grenze für *r*, die erreicht wird, wenn *r* so gross ist, dass sich die Metalloidatome einander berühren. Da diese Grenze aber davon abhängt, wie vollständig und in welcher Weise die Lücken des Metallatomgitters mit Metalloidatomen ausgefüllt sind, werden darüber hier keine Angaben gegeben. Die Grenze ist jedenfalls bei keiner von den untersuchten Einlagerungsstrukturen überschritten.

Um zu zeigen, wie gut die jetzt besprochenen Koordinations- und Kontaktbedingungen bei den Strukturen der Einlagerungsphasen erfüllt sind, sind in der Tabelle 4 die bei den verschiedenen Systemen

Tabelle 4. Schematische Zusammenstellung der untersuchten Einlagerungsphasen und ihren Strukturen.

System	r	M_1X	M_2X	MX	MX_2
$Zr-H$	0.29	12a, 4	12b, 4	12a, 4	ThC_2
$Ta-H$	0.32	—	12b, 4	8a, 4	?
$Ti-H$	0.32	—	12b, 4	12a, 4	12a, 4
$Pd-H$	0.34	—	12a, 4	! ?	?
La	0.42—0.43	?	?	?	LaC_2
Ce					
Pr					
Nd					
$Th-C$	0.43	?	?	?	ThC_2
$Zr-N$	0.45	?	?	12a, 6	?
$Sc-N$	0.47	?	?	12a, 6	?
$U-C$	0.48	?	?	?	LaC_2 ¹⁾
$Zr-C$	0.48	?	?	12a, 6	?
$Nb-N$	0.49	?	?	12a, 6	?
$Ti-N$	0.49	?	?	12a, 6	?
$W-N$	0.51	—	12a, 6	?	?
$Mo-N$	0.52	—	12a, 6	8b, 6	?
$V-N$	0.53	?	?	12a, 6	?
$Nb-C$	0.53	?	?	12a, 6	?
$Ti-C$	0.53	?	?	12a, 6	?
$Ta-C$	0.53	?	12b, 6 ¹⁾	12a, 6	?
$Mn-N$	0.55	12a, 6	12b, 6	?	?
$W-C$	0.55	—	12b, 6	8b, 6	?
$Cr-N$	0.56	—	12b, 6	12a, 6	?
$Mo-C$	0.56	—	12b, 6	?	?
$Fe-N$	0.56	12a, 6	12b, 6	?	?
$V-C$ ²⁾	0.58	—	12b, 6	12a, 6	?

1) Nach unveröffentlichten Untersuchungen von H. ARNFELT.

2) BECKER und EBERT (Z. Physik 31, 268. 1925) sind der Ansicht, dass die Phase mit 12a, 6-Struktur im System $V-C$ die Formel VC besitzt. A. ŌSAWA und M. ŌYA, die später dieses System untersucht haben (Sc. Rep. Tôhoku 19, 95. 1930), geben für die Phasen mit den Strukturen 12b, 6 und 12a, 6 die Formel V_5C bzw. V_4C_3 an. Das von diesen Verfassern mitgeteilte experimentelle Material gibt aber für diese Formeln keinen Anhalt, obwohl es darauf deutet, dass die Homogenitätsgebiete der zwei Phasen bei niedrigeren Kohlenstoffkonzentrationen als V_2C bzw. VC liegen. Mehrere Tatsachen deuten jedoch darauf hin, dass die Präparate stickstoffhaltig sind, was eine Erklärung dieser Abweichungen liefert. Durch teilweisen Ersatz von Kohlenstoff durch Stickstoff werden dann die Phasen bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten homogen. Es ist darum in der Tabelle angenommen, dass die zwei Phasen in Analogie mit allen anderen bei den Zusammensetzungen V_2C und VC homogen sind.

beobachteten Strukturen zusammengestellt. Die Aufstellung der Tabelle, die aus praktischen Ursachen schematisch sein muss, gründet sich auf einige noch nicht besprochene Regelmässigkeiten in den Zusammensetzungen der Phasen, die erst erwähnt werden müssen.

Es zeigt sich, dass gewisse Zusammensetzungen, nämlich M_4X , M_2X , MX und MX_2 für die Ausbildung von homogenen Phasen offenbar sehr wichtig sind. Jede von diesen Zusammensetzungen entspricht doppelt so vieler Metalloidatome pro Metallatom wie die vorhergehende. Besonders wichtig scheinen die Zusammensetzungen M_2X und MX zu sein. Der Zusammenhang einer Phase mit einer von diesen Zusammensetzungen ist nicht immer unmittelbar ersichtlich, weil die Phasen oft ein breites Homogenitätsgebiet besitzen. Dies ist besonders der Fall bei den M_2X -Phasen. In allen sicheren Fällen liegt aber die Zusammensetzung M_2X innerhalb des Homogenitätsgebietes und scheint sehr oft mit der metalloidreichsten Homogenitätsgrenze zusammenzufallen.

Die MX - und MX_2 -Phasen haben dagegen in den meisten Fällen schmale Homogenitätsgebiete. Wenigstens bei den MX -Phasen kann man doch oft röntgenographisch kleine Dimensionsvariationen feststellen. Sehr ausgedehnt ist eine Phase im System $Ti-H$, deren Homogenitätsgebiet sich wahrscheinlich zwischen den Zusammensetzungen TiH und TiH_2 erstreckt. Auch hier haben offenbar diese Zusammensetzungen eine gewisse Bedeutung.

Die Phasen M_4X stehen wahrscheinlich in einem gewissen Zusammenhang mit den reinen Metallphasen und haben möglicherweise bei gewissen Temperaturen ein Homogenitätsgebiet von 0 bis 20 Atomproz. Metalloid, obwohl sie bei anderen Temperaturen nur bei der Zusammensetzung M_4X homogen sind.

In der Tabelle 4 sind die Strukturen der bei den genannten vier wichtigsten Metalloidkonzentrationen homogenen Phasen zusammengestellt¹⁾.

¹⁾ Die schon erwähnten, schwach deformierten Strukturen sind in der Tabelle nicht besonders bezeichnet.

In zwei Fällen streckt sich dieselbe Phase über zwei von den angeführten Zusammensetzungen. Der erste Fall ist die eben erwähnte $Ti-H$ -Phase, die von TiH bis TiH_2 homogen ist. Da diese Zusammensetzungen den zwei Homogenitätsgrenzen nahe entsprechen, und also wahrscheinlich beide von einer gewissen Bedeutung sind, ist die Phase unter beiden Formeln aufgenommen. Der zweite Fall ist die $Ti-H$ -Phase vom Typus 12b, 4, die von Ti bis Ti_2H homogen ist. Da die Zusammensetzung Ti_4H in diesem Falle wahrscheinlich keine Bedeutung hat, ist

Alle Systeme, wo Einlagerungsstrukturen röntgenographisch untersucht worden sind, sind dabei aufgenommen und nach wachsendem relativem Metalloidatomradius r geordnet. Ein Strich bedeutet, dass bei der entsprechenden Zusammensetzung keine für sie charakteristische Phase gefunden worden ist, ein Fragezeichen, dass keine Untersuchung ausgeführt worden ist. Die meisten Fragezeichen der MX_2 -Kolumne sind dadurch verursacht, dass die entsprechende Zusammensetzung trotz Versuchen nicht erreicht worden ist.

Überblickt man die Tabelle im ganzen, so fällt es wohl zuerst auf, wie die Strukturen mit der Koordinationszahl 12 des Metallatomgitters, also mit Metallatomgittern dichtester Kugelpackungen, überwiegen. Die 12a-Gitter sind bei den MX -Phasen und die 12b-Gitter bei den M_2X -Phasen am gewöhnlichsten. In keinem Fall treten Strukturen, die nicht durch die entsprechenden r -Werte zugelassen sind, auf¹⁾. Nach der Tabelle 3 darf keine Struktur mit der Metalloidkoordinationszahl 6 bei kleineren r -Werten als 0.41 auftreten. Von den bis jetzt untersuchten Strukturen dieser Art ist der Wert $r = 0.45$ nicht unterschritten. Dass umgekehrt keine Strukturen mit der Metalloidkoordinationszahl 4 in Systemen mit $r > 0.41$ auftreten, zeigt, dass die Metalloidatome immer die grössten Lücken und also die grössten Koordinationszahlen wählen, bei denen die Kontaktbedingung erfüllt ist.

die Phase nicht unter dieser Formel, sondern nur der Homogenitätsgrenze entsprechend als M_2X -Phase aufgenommen. In vielen anderen Fällen sind natürlich ähnliche sehr ausgedehnte Homogenitätsgebiete besonders bei hohen Temperaturen möglich, sind aber noch nicht bestimmt nachgewiesen.

Die ϵ - und ζ -Phasen im System $Fe-N$ sind als eine M_2X -Phase zusammen aufgeführt, da teils ihre Homogenitätsgebiete dicht beieinander liegen und teils die Struktur der ζ -Phase als eine schwach deformierte ϵ -Struktur angesehen werden kann. Aus derselben Ursache sind die β - und γ -Phasen im System $Mo-N$ als eine M_2X -Phase zusammen angeführt worden.

Zuletzt muss erwähnt werden, dass die η -Phase im System $Mn-N$ in der Tabelle nicht aufgenommen ist, weil man sie nicht auf eine von den genannten Zusammensetzungen zurückführen kann. Ihre stickstoffärmste Homogenitätsgrenze liegt bei etwa 40 Atomproz. N . Sie besitzt eine schwach tetragonal deformierte 12a, 6-Struktur. Es könnte ja sein, dass ihr Homogenitätsgebiet sich bis zur Formel MnN erstreckt. Es ist noch nicht gelungen, die entsprechende Zusammensetzung zu erreichen.

1) Dass im System $Mo-N$, wo $r = 0.52$ ist, eine 8b, 6-Struktur vorkommt, obwohl diese Struktur als Kontaktbedingung $r > 0.53$ fordert, ist ja bei allen vorhandenen Unsicherheiten vollkommen belanglos.

Nur drei M_4X -Phasen sind bis jetzt bekannt. Das Metallatomgitter ist bei allen drei flächenzentriert kubisch (12a). Es ist nicht unmöglich, dass sie nur dann auftreten, wenn die reine Metallphase eine flächenzentriert kubische Modifikation hat. Bei Fe_4N und Mn_4N sind sie nämlich wahrscheinlich als Lösungen von N in γ - Fe und γ - Mn aufzufassen (γ - Mn ist zwar tetragonal, aber sehr nahe kubisch flächenzentriert). Die Phase Zr_4H würde dann vielleicht auf die Existenz einer flächenzentriert kubischen Zr -Modifikation deuten.

M_2X -Phasen sind immer gefunden worden, wenn ein System in dem entsprechenden Gebiet untersucht ist. In den meisten Fällen ist das Metallatomgitter vom Typus hexagonaler dichtester Kugelpackung (12b). Dieses Gitter ist in keinem sicheren Fall bei metalloidgeicheren Phasen gefunden. Die Phasen Pd_2H , W_2N und Mo_2N haben flächenzentriert kubische Metallatomgitter. Die M_2X -Phasen zeigen, wie schon erwähnt, oft grosse Homogenitätsgebiete.

Auch die MX -Phasen sind bei allen in dem entsprechenden Gebiet untersuchten Systemen gefunden. Das gewöhnlichste Metallatomgitter ist hier das flächenzentriert kubische (12a). Die Ausnahmen sind TaH (8a, 4), MoN und WC (beide 8b, 6). Die Homogenitätsgebiete der MX -Phasen sind meistens klein.

Es ist wahrscheinlich kein Zufall, dass die MX_2 -Phasen nur in Systemen mit relativ kleinen r -Werten gefunden sind. Es ist ja zu erwarten, dass man Metalloiddatome mit einem kleinen relativen Radius zu einer grösseren Anzahl in einem Gitter einlagern kann als Metalloiddatome mit grösserem relativen Radius. Nur die 12a, 4-Phase im System $Ti-H$, deren Homogenitätsgebiet, wie gesagt, zwischen den Zusammensetzungen TiH und TiH_2 liegt, besitzt bei letzterer Konzentration normale Einlagerungsstruktur. Die anderen MX_2 -Phasen gehören den LaC_2 - oder ThC_2 -Typen, bei denen die Metalloiddatome paarweise in den Gitterlücken eingelagert sind (X_2 -Strukturen), an. Bei den letzten Typen sind ausgedehnte Homogenitätsgebiete bis jetzt nicht beobachtet.

Das experimentelle Material steht also, wie aus dem Gesagten ersichtlich ist, in guter Übereinstimmung mit den Sätzen, die für die Lagen der Metalloiddatome aufgestellt wurden. Wenn das Metallatomgitter bekannt ist, scheint es also, als ob man jetzt die Art der Lücken, die von den Metalloiddatomen besetzt sind, voraussagen kann. Die Gesetze, die den Typus des Metallatomgitters bestimmen, sind jedoch noch unbekannt. Man kann nur sagen, dass in den weitaus meisten

Fällen dichteste Kugelpackungen — also Gitter mit der grösstmöglichen Metallatomkoordinationszahl — auftreten, und dass bei den M_2X -Phasen gewöhnlicherweise hexagonale und bei den MX -Phasen gewöhnlicherweise kubische Formen solcher Kugelpackungen vorkommen.

Zusammenfassung.

1. Die Phasen zwischen H , B , C und N mit Übergangsmetallen haben typisch metallischen Charakter im Gegensatz zu Phasen aus diesen Metalloiden und anderen Metallen. Phasen von Metallen mit anderen Metalloiden als die genannten zeigen nicht diese Regelmässigkeiten, die wahrscheinlich in Zusammenhang mit der kleinen Atomgrösse von H , B , C und N stehen.

2. Wenn in den genannten metallischen Phasen das Verhältnis Metalloidatomradius:Metallatomradius einen Wert, der in der Nähe von 0.59 zu liegen scheint, nicht übersteigt, entstehen immer Strukturen, die als Einlagerungen von Metalloidatomen in den Zwischenräumen von sehr einfachen Metallatomgittern angesehen werden können und die als „Einlagerungsstrukturen“ bezeichnet werden. Wird der genannte Wert überschritten, so entstehen komplizierte Strukturen.

3. Die Phasen mit Einlagerungsstrukturen sind meistens in der Nähe der Zusammensetzungen M_4X , M_2X , MX und MX_2 homogen. Von diesen zeigen besonders die M_2X -Phasen oft breite Homogenitätsgebiete. Die Phasen M_2X und MX sind am gewöhnlichsten und sind in allen bei den entsprechenden Zusammensetzungen untersuchten Systemen gefunden. Phasen MX_2 sind nur in Systemen mit einem kleinen Verhältnis Metalloidatomradius:Metallatomradius gefunden. Die meisten MX_2 -Phasen zeigen Strukturen, wo die Metalloidatome paarweise in dem Metallatomgitter eingelagert sind. Diese Strukturen sind als „ X_2 -Strukturen“ bezeichnet, in Gegensatz zu den „normalen Einlagerungsstrukturen“, wo die Metallatome einzeln eingelagert sind.

4. Die Metallatomgitter aller bisher untersuchten normalen Einlagerungsphasen gehören vier Typen an oder können aus diesen durch sehr geringe Deformationen abgeleitet werden. Die weitaus verbreitetsten dieser Typen sind die kubische dichteste Kugelpackung (= flächenzentriert kubisches Gitter) und die hexagonale dichteste Kugelpackung, beide mit der Koordinationszahl 12. Der erste Typus ist bei den MX -Phasen, der letzte bei den M_2X -Phasen am häufigsten. Das dritte Metallatomgitter ist das raumzentriert kubische und das

vierte das einfach hexagonale mit dem Achsenverhältnis 1 (beide mit der Koordinationszahl 8). Die zwei letzten sind nur in einigen Fällen beobachtet.

Die Metallatomgitter der in Punkt 3 erwähnten „ X_2 -Strukturen“ sind flächenzentriert tetragonal und entstehen durch eine ziemlich beträchtliche Deformation des flächenzentriert kubischen Gitters. Diese grössere Deformation beruht wahrscheinlich auf der länglichen Form der eingelagerten X_2 -Gruppen.

5. Bei den normalen Einlagerungsstrukturen lagern sich die Metalloidatome immer in solchen Zwischenräumen des Metallatomgitters, dass Kontakt zwischen dem Metalloidatom und den umgebenden Metallatomen entstehen kann. Unter den Lagen, wo diese Bedingung erfüllt werden kann, wählen sie immer diejenigen aus, wo sie den grössten Raum erhalten können und also von so vielen Metallatomen wie möglich umgeben sind. Sie streben also unter Erhalten der Kontaktbedingung nach einer grösstmöglichen Koordinationszahl. Bei den bisher untersuchten Strukturen ist die Koordinationszahl der Metalloidatome 6 oder 4. In jeder Phase sind wahrscheinlich alle Metalloidatome immer in gleichwertigen Lücken des Metallatomgitters verteilt und haben also alle dieselbe Koordinationszahl.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorgan. Chemie d. Universität.
Dezember 1930.

Strukturanalogien der binären Legierungen von Übergangselementen mit *Zn*, *Cd* und *Al*.

Von

Walter Ekman.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 12. 30.)

Es wird über Röntgenuntersuchungen binärer Legierungen von *Fe*, *Co*, *Ni*, *Rh*, *Pd* und *Pt* mit *Zn* sowie von *Ni* mit *Cd* berichtet. In sämtlichen diesen Systemen kommt eine Phase vor, die bezüglich ihres Kristallbaues dem γ -Messing analog ist. Auch in diesen Systemen scheint die Kristallart dann zu entstehen, wenn die für die analog aufgebauten Phasen der *Cu*-, *Ag*- und *Au*-Legierungen gültige Regel erfüllt ist. Es müssen nur bei der Anwendung der Regel die Übergangselemente als nullwertig betrachtet werden. Ähnliche Gesetzmässigkeiten betreffs der Phasen *FeAl*, *CoAl* und *NiAl*, die alle β -Messingstruktur besitzen, werden auch erörtert. Die untersuchten Legierungen bilden sich alle unter einer erheblichen Kontraktion.

Das Problem der Strukturanalogien der verschiedenen Legierungssysteme ist von A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN¹⁾ mit röntgenographischen Methoden in Angriff genommen worden. Diese Forscher haben Strukturverwandtschaften der binären Legierungen von *Cu*, *Ag* und *Au* mit *Zn* gefunden. Dieselben intermediären Phasen, die in diesen Systemen auftreten, kommen auch in dem *Ag*—*Cd*-System vor, was G. NATTA und M. FRERI²⁾ sowie zu derselben Zeit H. ÅSTRAND und A. WESTGREN³⁾ bewiesen haben. Die Kristallarten, die sich in diesen Systemen wiederholen, sind zunächst die β -Phase, kubisch, mit 2 Atomen im Elementarkubus, dann die γ -Phase, die auch kubisch ist und 52 Atome im Elementarkubus hat, und dazu kommt noch eine Phase mit hexagonaler dichtester Kugelpackung, die als ε -Phase bezeichnet wird.

Von WESTGREN und PHRAGMÉN u. a. sind durch Untersuchungen vieler anderen Legierungen in grosser Anzahl Phasen angetroffen worden, die dieselbe Struktur wie die erwähnten haben. Der Kürze

¹⁾ A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, *Phil. Mag.* (6) **50**, 331. 1925. *Metallwirtschaft* **7**, 700. 1928. *Trans. Farad. Soc.* **25**, 379. 1929. ²⁾ G. NATTA und M. FRERI, *Rend. Accad. Lincei* (6a) **6**, 422. 1927. ³⁾ H. ÅSTRAND und A. WESTGREN, *Z. anorg. Ch.* **175**, 90. 1928.

halber werden im folgenden diese drei Fundamentalstrukturen als β , γ bzw. ε bezeichnet. Die Strukturanalogien, die von diesen Forschern in den *Cu*-, *Ag*- und *Au*-Legierungen gefunden worden sind, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

β -Phase			γ -Phase			ε -Phase		
<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
<i>Zn</i>	<i>Mg</i>	<i>Zn</i>	<i>Zn</i>	<i>Zn</i>	<i>Zn</i>	<i>Zn</i>	<i>Zn</i>	<i>Zn</i>
<i>Pd</i>	<i>Zn</i>		<i>Cd</i>	<i>Cd</i>	<i>Cd</i>	<i>Sn</i>	<i>Cd</i>	<i>Cd</i>
<i>Al</i>	<i>Cd</i>		<i>Al</i>	<i>Hg</i>		<i>Sb</i>	<i>Al</i>	<i>Al</i>
<i>Sn</i>			<i>Sn</i>				<i>In</i>	<i>Sn</i>
			<i>Hg</i>				<i>Sn</i>	
							<i>Sb</i>	

Die drei Strukturen sind in den verschiedenen Legierungssystemen nicht ganz identisch. Die Verteilung der verschiedenen Atomarten auf die Punkte des Gitters kann verschieden sein. So ist z. B. die γ -*Cu*-*Zn* raumzentriert, die γ -*Cu*-*Al* einfach kubisch und die γ -*Cu*-*Sn* flächenzentriert kubisch mit doppelt so grossem Parameter wie die anderen.

Einen Faktor, der für die Entstehung dieser Strukturtypen bedeutsam ist, haben A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN¹⁾ angegeben. Durch ihre Untersuchungen verschiedener Systeme haben sie gefunden, dass die Homogenitätsgebiete der strukturell analogen Phasen sich so verschieben, dass das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zur Atomzahl immer etwa dasselbe bleibt. Die β -Phasen schliessen in ihren Homogenitätsgebieten eine Konzentration ein, bei der dieses Verhältnis 3:2 ist. Für die γ -Phase scheint die entsprechende Zahl 21:13 zu sein. Demnach haben z. B. die β -Phase des *Ag*-*Mg*- und des *Cu*-*Al*-Systems die Zusammensetzung, die durch Formeln vom Typus *AgMg* bzw. *Cu₃Al* gegeben sind. Einige Legierungssysteme verstossen aber gegen diese Regel für die Bildung der β -Phase, insofern als die Valenzelektronenkonzentration für Kristallarten wie *Ag₃Al*, *Au₃Al*, *Cu₅Si*, zwar 3:2 ist, während ihre Struktur dennoch nicht vom β -Typus ist. Sie haben denselben Bau wie β -Mangan, das eine kubische Struktur mit 20 Atomen in der Elementarzelle hat.

¹⁾ A. WESTGREN und A. PHRAGMÉN, loc. cit.

A. J. BRADLEY und J. THEWLIS¹⁾ haben die Struktur des γ -Messings klargestellt. Nach ihnen kommt dieser Phase die Formel Cu_5Zn_8 zu, so dass die Valenzelektronenkonzentration 21:13 ist. BRADLEY²⁾ hat auch festgestellt, dass der entsprechenden Phase des $Cu-Al$ -Systems die Formel Cu_9Al_4 zukommt. Auch in diesem Falle ist also die Valenzelektronenkonzentration 21:13.

Es hat sich ausserdem herausgestellt, dass in sämtlichen oben angegebenen Cu -, Ag - und Au -Legierungen, mit Ausnahme von $Cu-Hg$ ³⁾, Phasen vorhanden sind, deren Konzentration mit der obigen Regel der Valenzelektronenkonzentration in Übereinstimmung steht.

Phasen von β - und γ -Typus sind aber auch in Systemen, die nicht Cu , Ag oder Au enthalten, gefunden worden. Die Phase $NiAl$ hat nach K. BECKER⁴⁾ die Struktur des Caesiumchlorids. E. PERSSON⁵⁾ hat in den HEUSLERSchen Legierungen eine Phase $(Cu, Mn) Al$ gefunden, die β -Struktur hat, und A. WOLF hat im hiesigen Institut das Vorhandensein einer raumzentriert kubischen Phase derselben Art im System $Fe-Al$ festgestellt.

Zweck der Untersuchung.

Die hier oben letzterwähnten Legierungen enthalten alle ein Metall, das der Gruppe der sogenannten Übergangselemente angehört. Diese Phasen haben eine Zusammensetzung, die den Formeln $NiAl$, $MnAl$, $FeAl$ entspricht. Soll aber die Valenzelektronenkonzentration hier 3:2 sein, so müssen die Übergangselemente als nullwertig angesehen werden.

Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung ist, zu untersuchen, ob in mehreren Legierungssystemen letzterwähnter Art die γ - und die β -Phase auftreten, und ob die oben erwähnte Beziehung zwischen Strukturtypus und Valenzelektronenkonzentration auch für diese Legierungen besteht. Zu diesem Zweck sind folgende Systeme zum Gegenstand einer röntgenographischen Untersuchung nach dem Pulververfahren gemacht worden.

$Fe-Zn$, $Co-Zn$, $Ni-Zn$, $Rh-Zn$, $Pd-Zn$, $Pt-Zn$, $Ni-Cd$, $Co-Al$.

¹⁾ A. J. BRADLEY und J. THEWLIS, Pr. Roy. Soc. (A) **112**, 678. 1926.

²⁾ A. J. BRADLEY, Phil. Mag. (7) **6**, 878. 1929. ³⁾ N. KATOH, Z. physikal. Ch. (B)

6, 27. 1930. ⁴⁾ K. BECKER, Z. Physik **16**, 165. 1923. ⁵⁾ E. PERSSON, Z.

Physik **57**, 115. 1929.

Nach A. WESTGREN und A. ALMIN¹⁾ hat sich die Kontraktion, die mit der Bildung der intermediären Phasen im System $Ni-Al$ verknüpft ist, als besonders gross erwiesen. Sie sprechen die Vermutung aus, dass dies damit zusammenhängt, dass Ni ein Element, das im Innern einen Elektronendefekt hat, und Al ein Element vom normalen Typus ist. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob auch in den oben erwähnten Legierungen, die alle Übergangselemente enthalten, diese Erscheinung sich wiederholte.

Experimentelles.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen genau eingewogener Komponenten in evakuierten Quarzröhrchen hergestellt. Das Gesamtgewicht der eingewogenen Metalle betrug etwa 1 g. Das Schmelzen geschah über einem Luftgebläse, danach lagen die Röhren oftmals wochenlang in einem Ofen bei 900° bis 1000° C. Die Temperatur des Gebläses war hoch genug, um eine Reaktion zwischen den Metallen hervorzurufen. Die Reaktion war bisweilen mit starker Wärmeentwicklung verknüpft. Versuche, $Mo-Zn$, $W-Zn$, $Fe-Cd$ in dieser Weise zu legieren, gelangen nicht. $Co-Al$ -Legierungen wurden in Magnesitiegel in einem Vakuumofen zusammengeschmolzen. Vor der Röntgenanalyse wurden die Legierungen, nachdem sie in Pulverform übergeführt worden waren, in evakuierten Röhren aus Glas oder Quarz eingeschmolzen und dann bei einer passenden Temperatur rekristallisiert.

Die Röntgenuntersuchung wurde nach der Pulvermethode ausgeführt, wobei drei nach dem Fokussierungsprinzip gebaute Kammern verwendet wurden. Es wurde $Fe-K$ -Strahlung benutzt (Wellenlängen: $\lambda_{\alpha_1} = 1.932 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha_2} = 1.936 \text{ \AA}$, $\lambda_{\beta} = 1.753 \text{ \AA}$). Wenn nicht anderes mitgeteilt wird, beträgt der mittlere Fehler der im folgenden angegebenen Gitterdimensionen höchstens 1^0_{00} .

Das Eisen—Zink-System.

Das Eisen—Zink-System ist Gegenstand vieler mikroskopischen Untersuchungen gewesen²⁾.

¹⁾ A. WESTGREN und A. ALMIN, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 14. 1929. ²⁾ BABLIK, Stahl u. Eisen **44**, 223. 1924. RANDON, Pr. Am. Soc. Testing Materials **18**, Pt. I, App. III. 1918. FINKELDAY, Pr. Am. Soc. Testing Materials **126**, Pt. II, 304. 1926.

Auch mit röntgenographischen Methoden ist das System untersucht worden. In diesem System haben A. ÔSAWA und Y. ÔGAWA ¹⁾ zwei intermediäre Phasen Fe_3Zn_{10} und $FeZn_7$ gefunden. Die erstere hat eine kubische Struktur mit einem Parameter von 8.93 Å und 52 Atome in dem Elementarkubus.

Zu den Eisen—Zink-Legierungen wurden als Ausgangsmateriale elektrolytisches Zink und reduziertes Eisenpulver (für analytische Zwecke von Kahlbaum) verwandt.

In der Tabelle 2 sind die Resultate einer Röntgenanalyse einer Legierung mit 77.6 Atomproz. Zink zusammengestellt. Es bedeutet: θ den Abbeugungswinkel, Σh^2 die Summe der Quadrate der MILLERschen Indices und I die relative Intensität, die auf folgende Weise graduirt ist: s.s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittelstark, st. = stark, s.st. = sehr stark.

Tabelle 2. Photogramm einer Fe—Zn-Legierung mit 77.6 Atomproz. Zn, bei 700° 3 Tage lang getempert, dann bei 500° C rekristallisiert und abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ beob.}}{\Sigma h^2}$
m.	48	α	0.5539	0.01154
m.	50	α	0.5774	0.01154
s.s.	62	β	0.5890	0.00950
s.s.	52	α	0.6006	0.01155
st.	54	α_1	0.6225	0.01153
m.	54	α_2	0.6260	0.01159
s.	56	α	0.6465	0.01155
s.s.	58	α	0.6690	0.01153
s.s.	72	β	0.6839	0.00950
s.s.	74	β	0.7032	0.00950
m.	62	α_1	0.7154	0.01154
s.	62	α_2	0.7181	0.01158
m.	66	α_1	0.7612	0.01153
s.	66	α_2	0.7647	0.01159
m.	68	α_1	0.7845	0.01154
s.	68	α_2	0.7879	0.01159
s.	70	α	0.8088	0.01155
m.	72	α_1	0.8314	0.01155
s.	72	α_2	0.8350	0.01160
s.s.	74	α	0.8552	0.01156
m.	76	α_1	0.8776	0.01155
s.	76	α_2	0.8804	0.01158
s.	78	α_1	0.9007	0.01155
s.s.	78	α_2	0.9043	0.01159
s.s.	82	α	0.9464	0.01154

¹⁾ A. ÔSAWA und Y. ÔGAWA, Z. Krist. 68, 177. 1928.

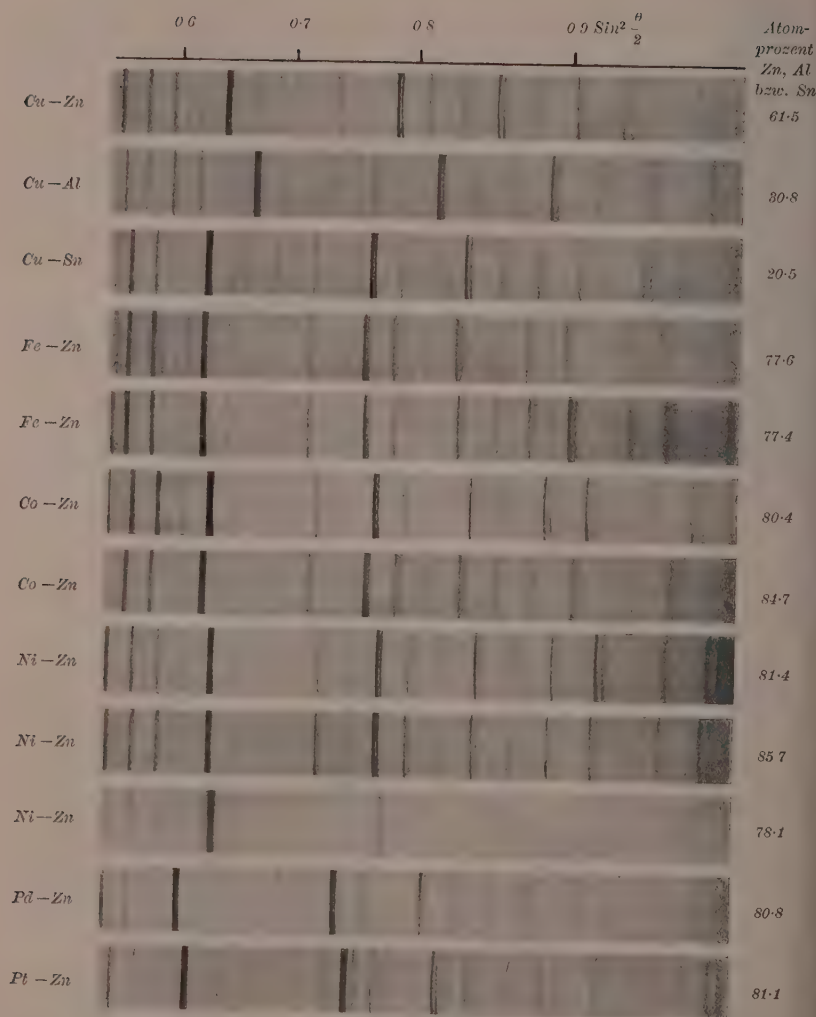


Fig. 1. Pulverphotogramme von Legierungsphasen mit γ -Messingstruktur,
Fe—K-Strahlung.

Die $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ -Werte genügen den folgenden quadratischen Formen:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.01154 \Sigma h^2 \dots Fe - K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.01159 \Sigma h^2 \dots Fe - K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.00950 \Sigma h^2 \dots Fe - K_{\beta}.$$

Die aus den Koeffizienten der quadratischen Form berechnete Kantenlänge des Elementarkubus ist $a = 8.992 \text{ \AA}$.

Hier und im folgenden sind zur Bestimmung von a nur die aus den am meisten abgebeugten Interferenzen gemessenen $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ -Werte benutzt worden.

Bei einem Vergleich dieses Pulverphotogramms mit dem der entsprechenden Phase des Systems $Cu-Zn$ zeigt es sich sofort, dass die beiden Kristallarten dieselbe Struktur haben, d. h. das Gitter der betreffenden $Fe-Zn$ -Phase ist raumzentriert kubisch mit 52 Atomen im Elementargebiet.

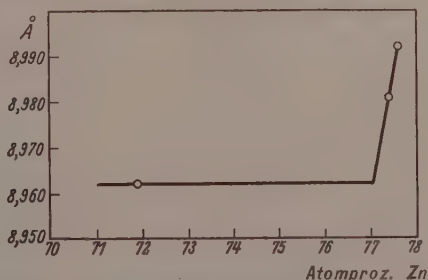


Fig. 2. Die Veränderung der Gitterdimensionen der γ -Phase im System $Fe-Zn$ mit der Zusammensetzung.

Wenn die Zinkkonzentration gesteigert wird, verschieben sich die Interferenzen nach kleineren Abbeugungswinkeln hin, d. h. das Gitter nimmt an Grösse zu. Die Phase hat also ein messbares Homogenitätsgebiet (siehe Fig. 1). Die Veränderung der Gitterdimensionen mit der Zusammensetzung der Legierungen innerhalb des Homogenitätsgebietes geht aus der Tabelle 3 hervor und ist graphisch in Fig. 2 wiedergegeben.

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, liegt die eine Grenze des Homogenitätsgebietes bei 77 Atomproz. Zink, das ist 23 Atomproz. Eisen. Dazu

kommt, dass man in den Photogrammen der Legierungen mit 61.3 und 71.9 Atomproz. *Zn* Interferenzen der α -*Fe*-Phase sehen kann. Es ist nicht gelungen, die andere Grenze in dieser Weise festzustellen.

Legierungen mit mehr als 78 Atomproz. *Zn* schienen nicht homogen zu sein. Eine ziemlich genaue Schätzung der Ausdehnung des Homogenitätsgebietes kann man jedoch folgendermassen durchführen

Das Parameter wächst nach der Tabelle 3 von 8.962 auf 8.992 Å zwischen den Sättigungsgrenzen der Phase. Das Volumen pro Atom für reines Eisen ist 11.70 Å^3 und für reines Zink 15.16 Å^3 . Macht man ferner die Annahme, dass diese Grösse eine geradlinige Funktion der Zusammensetzung ist, so ist es dann möglich zu finden, dass das Homogenitätsgebiet der Phase mindestens 4 Atomproz. umfasst, d. h. die andere Grenze liegt bei etwa 19 Atomproz. *Fe*.

Tabelle 3. Veränderung der Gitterdimensionen mit der Zusammensetzung einiger *Fe-Zn*-Legierungen.

Atom- proz. <i>Zn</i>	Parameter in Å	Volumen pro Atom in Å ³
0	—	11.70
61.3	8.962	13.84
71.9	8.962	13.84
77.4	8.981	13.93
77.6	8.992	13.98
100.0	—	15.16

Nach der von WESTGREN und ALMIN¹⁾ gemachten Erfahrung, dass das Volumen pro Atom in den Legierungen in der Regel keine additive Grösse darstellt, wäre man vielleicht hier nicht berechtigt, diese Methode zu verwenden, um die Ausdehnung des Homogenitätsgebietes zu bestimmen. Es handelt sich aber hier nur um wenige Atomprozent, und da kann man die fragliche Grösse in erster Annäherung als eine geradlinige Funktion der Zusammensetzung ansehen.

Die Zusammensetzung der Phase Fe_3Zn_{10} nach A. ÔSAWA und Y. ÔGAWA entspricht 23 Atomproz. *Fe*. Nach der obigen Diskussion kann man offenbar die Formel Fe_5Zn_{21} (19 Atomproz. *Fe*) als ebenso wahrscheinlich betrachten. Schreibt man *Fe* die Valenz Null zu, so gibt es also innerhalb des Homogenitätsgebietes dieser Phase eine Zusammensetzung, die der Valenzelektronenkonzentration $42:26 = 21:13$ entspricht.

¹⁾ WESTGREN und ALMIN, loc. cit.

Das Kobalt—Zink-System.

K. LEWKONJA¹⁾ hat gezeigt, dass im Kobalt—Zink-System bei etwa 20 Atomproz. eine homogene Phase, der er die Formel $CoZn_3$ zuschreibt, vorhanden ist.

Wäre die Zahl der Valenzelektronen im Gitter für die Entstehung dieses Strukturtypus massgebend, so würde die γ -Phase in diesem System zwischen ihren Homogenitätsgrenzen eine Konzentration haben, die der Formel Co_5Zn_{21} entspricht. Die Röntgenanalyse hat dies völlig bestätigt.

Tabelle 4. Photogramm einer $Co-Zn$ -Legierung mit 80.4 Atomproz. Zn , bei 500° 3 Tagelang getempert, dann rekristallisiert und abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. Σh^2
m.	48	α_1	0.5615	0.01170
s.	48	α_2	0.5639	0.01175
m.	50	α_1	0.5849	0.01170
s.	50	α_2	0.5873	0.01175
s.	62	β	0.5965	0.00962
s.	52	α_1	0.6081	0.01169
s.s.	52	α_2	0.6105	0.01174
st.	54	α_1	0.6312	0.01169
m.	54	α_2	0.6340	0.01174
s.	56	α_1	0.6539	0.01168
s.s.	56	α_2	0.6567	0.01173
s.	72	β	0.6930	0.00963
m.	62	α_1	0.7255	0.01170
s.	62	α_2	0.7281	0.01174
s.	64	α_1	0.7489	0.01170
s.s.	64	α_2	0.7514	0.01174
st.	66	α_1	0.7717	0.01169
m.	66	α_2	0.7751	0.01174
m.	68	α_1	0.7960	0.01171
s.	68	α_2	0.7979	0.01175
s.	70	α_1	0.8193	0.01170
s.s.	70	α_2	0.8221	0.01174
m.	72	α_1	0.8420	0.01169
s.	72	α_2	0.8463	0.01175
m.	74	α_1	0.8658	0.01170
s.	74	α_2	0.8690	0.01174
m.	78	α_1	0.9131	0.01171
s.	78	α_2	0.9167	0.01175
s.	98	β	0.9443	0.00963
s.	82	α_1	0.9587	0.01169
s.s.	82	α_2	0.9633	0.01175

¹⁾ K. LEWKONJA, Z. anorg. Ch. 59, 319. 1908.

Als Ausgangsmateriale wurden elektrolytisches Zink und Kobalt in Pulverform von Kahlbaum verwandt. Es wurde durch eine Analyse festgestellt, dass das Kobalt praktisch keine Verunreinigungen enthielt.

Die Röntgendaten einer Legierung mit 80.4 Atomproz. Zink und 19.6 Atomproz. Kobalt sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Die $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ -Werte genügen den folgenden quadratischen Formen:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.01170 \Sigma h^2 \dots Fe - K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.01174 \Sigma h^2 \dots Fe - K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.00963 \Sigma h^2 \dots Fe - K_{\beta}.$$

Die Kantenlänge des Elementarkubus wird hieraus zu $a = 8.933 \text{ \AA}$ berechnet.

Die Ähnlichkeit dieser Phase mit der γ -Phase des $Fe-Zn$ -Systems ist unzweideutig, was aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Die Phase hat auch in diesem System ein Homogenitätsgebiet, was sich in der Verschiebung der Interferenzen kundgibt (siehe Fig. 1). Aus dem Zuwachs der Gitterdimensionen konnten die Grenzen dieses Intervalls zu etwa 15 bzw. 22 Atomproz. festgestellt werden.

Tabelle 5. Änderung des Gitterparameters der γ -Co-Zn-Phase mit der Zusammensetzung.

Atom- proz. Zn	Parameter in \AA	Volumen pro Atom in \AA^3
0	—	11.04
73.0	8.882	13.47
78.3	8.907	13.59
80.4	8.933	13.71
82.6	8.950	13.79
84.7	8.965	13.86
100.0	—	15.16

In den Photogrammen der Legierungen mit 22 und mehr Atomproz. Co treten ausser den Interferenzen der γ -Phase auch andere Linien hervor. Die Röntgenanalyse hat bestätigt, dass diese neue Phase, die hier β' -Phase genannt wird, dieselbe Struktur wie das β -Mangan besitzt.

Tabelle 6.

Photogramm einer Co-Zn-Legierung mit 67.7 Atomproz. Zn, bei 720° 10 Tage lang getempert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. Σh^2	Phase
s.	46	α	0.5450	0.01185	γ
s.	29	β	0.5533	0.01909	β'
s.	48	α	0.5686	0.01185	γ
s.	25	α	0.5791	0.02316	β'
s.	50	"	0.5913	0.01183	γ
st.	26	α_1	0.6023	0.02318	β'
m.	26	α_2	0.6051	0.02327	β'
s.	27	α_1	0.6254	0.02316	β'
s.s.	27	α_2	0.6283	0.02327	β'
st.	54	α_1	0.6386	0.01183	γ
m.	54	α_2	0.6414	0.01188	γ
st.	29	α_1	0.6723	0.02318	β'
m.	29	α_2	0.6756	0.02330	β'
s.s.	58	α	0.6883	0.01187	γ
m.	30	α_1	0.6954	0.02318	β'
s.	30	α_2	0.6981	0.02327	β'
s.s.	38	β	0.7260	0.01910	β'
s.s.	62	α	0.7339	0.01184	γ
m.	66	α_1	0.7810	0.01183	γ
s.	66	α_2	0.7840	0.01188	γ
s.s.	34	α	0.7888	0.02318	β'
s.	68	α	0.8051	0.01184	γ
m.	35	α_1	0.8124	0.02321	β'
s.	35	α_2	0.8157	0.02331	β'
m.	36	α_1	0.8354	0.02320	β'
s.	36	α_2	0.8394	0.02335	β'
s.	72	α_1	0.8531	0.01185	γ
s.s.	72	α_2	0.8569	0.01190	γ
m.	37	α_1	0.8593	0.02321	β'
s.	37	α_2	0.8626	0.02331	β'
m.	38	α_1	0.8823	0.02322	β'
s.	38	α_2	0.8854	0.02330	β'
s.	76	α_1	0.9000	0.01184	γ
s.s.	76	α_2	0.9036	0.01188	γ
s.	78	α_1	0.9247	0.01186	γ
s.s.	78	α_2	0.9278	0.01189	γ
m.	41	α_1	0.9521	0.02322	β'
s.	41	α_2	0.9558	0.02331	β'

Quadratische Form:

$$\gamma\text{-Co-Zn} \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.01184 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.01189 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_2},$$

$$\beta'\text{-Co-Zn} \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.02319 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.02330 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_2}.$$

Hieraus berechnet sich: der Parameter der γ -Co-Zn-Phase zu 8.878 Å und der der β' -Co-Zn-Phase zu 6.343 Å.

Wenn die Legierung mit 67.7 Atomproz. Zn 9 Tage lang bei 480° getempert wurde, wurde die γ -Phase völlig in β' umgewandelt. Die Daten der Röntgenanalyse derselben sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Photogramme einer Co-Zn-Legierung mit 67.7 Atomproz. Zn, 9 Tage lang bei 480° getempert.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ beob.}}{\Sigma h^2}$
m.	24	α_1	0.5521	0.02300
s.	24	α_2	0.5544	0.02310
s.	30	β	0.5715	0.01905
m.	25	α_1	0.5779	0.02312
s.	25	α_2	0.5803	0.02321
s.st.	26	α_1	0.6006	0.02310
st.	26	α_2	0.6035	0.02321
m.	27	α_1	0.6237	0.02310
s.	27	α_2	0.6266	0.02321
s.s.	35	β	0.6662	0.01903
s.st.	29	α_1	0.6706	0.02312
st.	29	α_2	0.6734	0.02322
s.	36	β	0.6856	0.01904
m.	30	α_1	0.6938	0.02313
s.	30	α_2	0.6965	0.02322
s.s.	37	β	0.7047	0.01905
s.	38	β	0.7228	0.01902
s.s.	32	α_1	0.7396	0.02311
s.s.	32	α_2	0.7433	0.02323
s.	41	β	0.7799	0.01902
m.	34	α_1	0.7864	0.02313
s.	34	α_2	0.7888	0.02320
st.	35	α_1	0.8089	0.02311
m.	35	α_2	0.8124	0.02321
st.	36	α_1	0.8328	0.02313
m.	36	α_2	0.8363	0.02323
st.	37	α_1	0.8556	0.02312
m.	37	α_2	0.8589	0.02321
st.	38	α_1	0.8788	0.02313
m.	38	α_2	0.8827	0.02323
s.	40	α_1	0.9253	0.02313
s.s.	40	α_2	0.9294	0.02325
s.	49	β	0.9330	0.01905
st.	41	α_1	0.9483	0.02313
m.	41	α_2	0.9521	0.02322

Quadratische Form:

$$\beta\text{-Co-Zn} \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.02312 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.02322 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_2}.$$

Die Kantenlänge des Elementarkubus ist demgemäss 6.353 Å. Genügende Daten, um die Grenzen des Zweiphasengebietes in dem Zustandsdiagramm einzuzeichnen, sind noch nicht vorhanden.

Tabelle 8. Gitterparameter einiger bei verschiedenen Temperaturen getemperten Co-Zn-Legierungen.

Atom- prozent Zink	Glüh- und Abschreckungs- temperaturen in °C	Zeit des Glühens in Tagen	Gitterparameter in Å	
			β' -Phase	γ -Phase
67.7	480	9	6.353	—
	720	10	6.343	8.878
73.0	400	24	6.357	8.913
	500	9	6.358	8.908
	700	13	—	8.896
78.3	400	24	6.357	8.912
	700	13	—	8.919

Die Legierung mit 73 Atomproz. Zink gibt nach Temperung bei 700° Photogramme mit nur γ -Linien und nach Temperung bei 500° und 400° Photogramme mit β' -Linien und diffuse γ -Linien.

γ -Phasen anderer Systeme.

Die Homogenitätsgebiete der γ -Phasen des Fe-Zn- und des Co-Zn-Systems schliessen also die den Formeln Fe_5Zn_{21} bzw. Co_5Zn_{21} entsprechenden Konzentrationswerte in sich ein. Es scheint also möglich, dass diese γ -Phase auch in anderen Legierungen von Übergangselementen mit Zink oder Cadmium auftreten könnte. Deshalb habe ich eine ganze Reihe solcher Legierungen hergestellt von einer Konzentration, bei der man nach der Regel der Valenzelektronenkonzentration die γ -Phase erwarten konnte. In jedem Falle, wo eine Reaktion zwischen den Metallen in der oben beschriebenen Weise sich ereignete, wurde tatsächlich eine γ -Phase bei der folgenden Röntgenanalyse gefunden. So sind die γ -Phasen Ni_5Zn_{21} , Rh_5Zn_{21} , Pd_5Zn_{21} , Ni_5Cd_{21} und Pt_5Zn_{21} entdeckt worden.

Dass man hier mit γ -Phasen zu tun hat, geht aus der Fig. 1 und den Tabellen 9 bis 12 hervor. Die ersten drei Phasen sind raumzentriert kubisch, Ni_5Cd_{21} einfach kubisch und Pt_5Zn_{21} flächenzentriert kubisch mit doppelt so grossem Gitterparameter wie die übrigen.

Tabelle 9.

Photogramm einer Ni-Zn-Legierung mit 81.4 Atomproz. Zn,
2 Tage lang bei 700° getempert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strah- lung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. $\frac{\quad}{\Sigma h^2}$
m.	46	α_1	0.5409	0.01176
s.	46	α_2	0.5437	0.01182
m.	48	α_1	0.5645	0.01176
s.	48	α_2	0.5674	0.01182
m.	50	α_1	0.5878	0.01176
s.	50	α_2	0.5907	0.01181
s.	62	β	0.6000	0.00968
s.	52	α	0.6122	0.01177
st.	54	α_1	0.6346	0.01175
m.	54	α_2	0.6374	0.01180
s.	56	α_1	0.6584	0.01176
s.s.	56	α_2	0.6612	0.01180
s.s.	58	α	0.6823	0.01176
s.s.	72	β	0.6965	0.00967
m.	62	α_1	0.7297	0.01177
s.	62	α_2	0.7329	0.01182
s.s.	64	α	0.7536	0.01178
s.	78	β	0.7556	0.00969
st.	66	α_1	0.7776	0.01178
m.	66	α_2	0.7800	0.01182
m.	68	α_1	0.8003	0.01177
s.	68	α_2	0.8041	0.01183
s.	70	α_1	0.8239	0.01177
s.s.	70	α_2	0.8266	0.01181
m.	72	α_1	0.8472	0.01177
s.	72	α_2	0.8514	0.01183
m.	74	α_1	0.8714	0.01178
s.	74	α_2	0.8757	0.01183
m.	76	α_1	0.8950	0.01178
s.	76	α_2	0.8986	0.01182
m.	78	α_1	0.9183	0.01177
s.	78	α_2	0.9222	0.01182
s.s.	80	α	0.9421	0.01178
s.	98	β	0.9496	0.00969
m.	82	α_1	0.9653	0.01177
s.	82	α_2	0.9694	0.01182

Quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.01177 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.01182 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_2}.$$

Die Kantenlänge a des Elementarkubus: 8.904 Å.

Tabelle 10.

Photogramm einer *Pd-Zn*-Legierung mit 80·8 Atomproz. *Zn*,
3 Tage lang bei 500° getempert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strah- lung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. $\frac{\Sigma}{\Sigma h^2}$
m.	48	α	0.5415	0.01128
m.	50	α	0.5651	0.01130
st.	54	α_1	0.6093	0.01128
m.	54	α_2	0.6128	0.01135
s.	56	α	0.6317	0.01128
s.	72	β	0.6690	0.00929
s.	62	α_1	0.7003	0.01130
s.s.	62	α_2	0.7031	0.01134
s.s.	78	β	0.7249	0.00929
st.	66	α_1	0.7459	0.01130
m.	66	α_2	0.7484	0.01134
m.	68	α_1	0.7682	0.01130
s.	68	α_2	0.7712	0.01134
s.	70	α	0.7917	0.01131
st.	72	α_1	0.8138	0.01130
m.	72	α_2	0.8166	0.01134
m.	74	α_1	0.8367	0.01180
s.	74	α_2	0.8394	0.01134
m.	76	α_1	0.8589	0.01130
s.	76	α_2	0.8621	0.01134
m.	78	α_1	0.8819	0.01130
s.	78	α_2	0.8857	0.01135
m.	98	β	0.9121	0.00931
s.	82	α_1	0.9269	0.01130
s.s.	82	α_2	0.9306	0.01135
s.	84	α	0.9496	0.01130

Quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.01130 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.01134 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.00930 \Sigma h^2 \dots K_{\beta}.$$

$$a = 9.089 \text{ \AA}.$$

Tabelle 11.

Photogramm einer Ni-Cd-Legierung mit 82.5 Atomproz. Cd,
2 Tage lang bei 500° getempert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strah- lung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. Σh^2
m.	56	α_1	0.5485	0.00979
s.	56	α_2	0.5503	0.00983
m.	57	α_1	0.5580	0.00979
s.	57	α_2	0.5609	0.00984
m.	58	α_1	0.5680	0.00979
s.	58	α_2	0.5703	0.00983
m.	59	α_1	0.5779	0.00979
s.	59	α_2	0.5815	0.00986
m.	62	α_1	0.6076	0.00980
s.	62	α_2	0.6105	0.00985
s.	72	β	0.6283	0.00806
m.	65	α_1	0.6369	0.00980
s.	65	α_2	0.6397	0.00984
st.	66	α_1	0.6459	0.00979
m.	66	α_2	0.6493	0.00984
m.	68	α_1	0.6656	0.00979
s.	68	α_2	0.6684	0.00983
st.	69	α_1	0.6756	0.00979
m.	69	α_2	0.6784	0.00983
s.	70	α_1	0.6850	0.00979
s.s.	70	α_2	0.6883	0.00983
m.	72	α_1	0.7058	0.00980
s.	72	α_2	0.7085	0.00984
s.	73	α_1	0.7143	0.00978
s.s.	73	α_2	0.7176	0.00983
s.	90	β	0.7265	0.00807
st.	76	α_1	0.7438	0.00979
m.	76	α_2	0.7474	0.00983
s.	77	α_1	0.7540	0.00979
s.s.	77	α_2	0.7586	0.00985
st.	78	α_1	0.7642	0.00980
m.	78	α_2	0.7667	0.00983
s.	98	β	0.7898	0.00806
m.	81	α_1	0.7936	0.00980
s.	81	α_2	0.7965	0.00983
m.	82	α_1	0.8032	0.00980
s.	82	α_2	0.8078	0.00985
s.s.	84	α	0.8225	0.00979
m.	86	α_1	0.8420	0.00979
s.	86	α_2	0.8458	0.00983
s.s.	88	α	0.8626	0.00980
m.	89	α	0.8714	0.00979
m.	90	α_1	0.8823	0.00980
s.	90	α_2	0.8865	0.00985
m.	93	α_1	0.9114	0.00980
s.	93	α_2	0.9147	0.00984
m.	94	α_1	0.9212	0.00980
s.	94	α_2	0.9244	0.00983
m.	96	α_1	0.9407	0.00980

Tabelle 11 (Fortsetzung).

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. — Σh^2
s.	96	α_2	0.9440	0.00983
s st.	98	α_1	0.9597	0.00979
st.	98	α_2	0.9637	0.00983
st.	99	α_1	0.9697	0.00979
m.	99	α_2	0.9731	0.00985

Quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.009793 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.009835 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.008065 \Sigma h^2 \dots K_{\beta}.$$

$$a = 9.761 \text{ \AA}.$$

Tabelle 12. Photogramme einer *Pt-Zn*-Legierung mit 81.1 Atomproz. *Zn*, 3 Tage lang bei 900° getempert, 10 Minuten bei 500° rekristallisiert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. — Σh^2
m.	192	α_1	0.5485	0.002857
s.	192	α_2	0.5503	0.002866
m.	200	α_1	0.5709	0.002855
s.	200	α_2	0.5732	0.002866
s.	203	α_1	0.5790	0.002852
s.s.	203	α_2	0.5820	0.002867
s.s.	251	β	0.5890	0.002350
s.s.	259	β	0.6093	0.002353
st.	216	α_1	0.6165	0.002854
m.	216	α_2	0.6195	0.002867
s.	267	β	0.6283	0.002353
s.	275	β	0.6397	0.002352
s.	227	α_1	0.6482	0.002856
s.s.	227	α_2	0.6510	0.002868
s.s.	232	α_1	0.6623	0.002855
s.s.	232	α_2	0.6651	0.002867
s.	288	β	0.6773	0.002352
s.s.	291	β	0.6839	0.002350
s.	243	α_1	0.6938	0.002855
s.	243	α_2	0.6960	0.002866
s.s.	299	β	0.7025	0.002350
s.	248	α_1	0.7086	0.002857
s.s.	248	α_2	0.7112	0.002867

Tabelle 12 (Fortsetzung).

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. $\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
s.	251	α_1	0.7165	0.002855
s.s.	251	α_2	0.7196	0.002867
m.	259	α_1	0.7396	0.002856
s.	259	α_2	0.7427	0.002868
st.	264	α_1	0.7535	0.002854
m.	264	α_2	0.7566	0.002866
m.	267	α_1	0.7622	0.002855
s.	267	α_2	0.7657	0.002868
m.	272	α_1	0.7761	0.002853
s.	272	α_2	0.7796	0.002866
m.	275	α_1	0.7850	0.002855
s.	575	α_2	0.7884	0.002868
s.s.	280	α	0.7999	0.002858
s.	283	α_1	0.8083	0.002856
s.s.	283	α_2	0.8115	0.002867
st.	288	α_1	0.8220	0.002854
m.	288	α_2	0.8257	0.002867
m.	291	α_1	0.8306	0.002854
s.	291	α_2	0.8345	0.002868
m.	296	α_1	0.8454	0.002856
s.	296	α_2	0.8489	0.002867
s.	299	α_1	0.8540	0.002856
s.s.	299	α_2	0.8568	0.002866
s.	304	α_1	0.8678	0.002855
s.s.	304	α_2	0.8710	0.002865
m.	312	α_1	0.8909	0.002855
s.	312	α_2	0.8943	0.002866
m.	315	α_1	0.8993	0.002855
s.	315	α_2	0.9029	0.002866
m.	323	α_1	0.9222	0.002855
s.	323	α_2	0.9254	0.002865
m.	331	α	0.9448	0.002854
m.	336	α	0.9590	0.002854
m.	339	α_1	0.9683	0.002856
s.	339	α_2	0.9722	0.002868

Quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.002855 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.002867 \Sigma h^2 \dots K_{\alpha_2}.$$

$$a = 18.079 \text{ \AA}.$$

Betreffend das System *Rh*—*Zn* liegt nur eine orientierende Untersuchung vor. Das Photogramm zeigt dass die Schmelze nicht homogen war. Wahrscheinlich war die Legierung nicht genug getempert. Man kann aber deutlich sehen, dass die kräftigsten Linien des Photogramms mit denen einer γ -Phase zusammenfällt.

Wo die Grenzen der Homogenitätsgebiete dieser γ -Phasen liegen, ist noch nicht ermittelt. Aus der Veränderung des Parameters innerhalb der Sättigungsgrenzen der $Ni-Zn$ -Phase kann man jedoch das Intervall auf etwa 15 bis 19 Atomproz. schätzen. In den Photographen der Legierungen mit mehr als 19 Atomproz. Ni teilen sich die meisten der Interferenzlinien auf (siehe Fig. 1). A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN¹⁾ haben dieselbe Erscheinung im $Cu-Al$ -System wahrgenommen. Sie bekundet, dass die Symmetrie von der kubischen auf eine niedrigere herabsinkt.

Das System $Co-Al$.

Thermische und mikroskopische Untersuchungen von Kobalt-Aluminiumlegierungen sind von A. GWYER²⁾ ausgeführt worden. Nach ihm liegt zwischen 67 und 70 Gewichtsproz. Kobalt auf der Kurve des Beginnes der Kristallisation ein Maximum. Hier scheidet sich eine Verbindung $CoAl$ aus, 68.5 Gewichtsproz. Kobalt entsprechend.

Die Gleichgewichtsdigramme der Legierungen $Ni-Al$ und $Co-Al$ sind einander sehr ähnlich. Es lag deshalb die Vermutung nahe, dass diese Legierungen analog aufgebaut sind. Wie oben erwähnt, hat K. BECKER eine β -Phase in dem $Ni-Al$ -System gefunden, was Fräulein LÖWENHAMN im hiesigen Institut bestätigt hat. Dass eine β -Phase auch in dem System $Co-Al$ auftritt, habe ich durch eine Röntgenuntersuchung bestätigen können.

Zur Herstellung der Legierungen wurden Co und Al in einem Magnesittiegel zusammengebracht und in einem Vakuumofen geschmolzen.

Tabelle 13.

Photogramm einer $Co-Al$ -Legierung mit 45.3 Atomproz. Al bei 880° C 7 Tage lang getempert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. $\frac{\quad}{\Sigma h^2}$
m.	6	β	0.5657	0.0943
m.	5	α_1	0.5727	0.1146
s.	5	α_2	0.5750	0.1150
st.	6	α_1	0.6872	0.1145
m.	6	α_2	0.6905	0.1151
s.	8	β	0.7551	0.0944
st.	8	α_1	0.9169	0.1146
m.	8	α_2	0.9209	0.1151
m.	10	β	0.9439	0.0944

¹⁾ A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, Metallwirtschaft 7, 700. 1928.

²⁾ A. GWYER, Z. anorg. Ch. 57, 140. 1908.

Quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.1146 \Sigma h^2 \dots K_{a_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.1151 \Sigma h^2 \dots K_{a_2}.$$

Gitterparameter: $a = 2.854 \text{ \AA}$.

Die Änderung des Gitterparameters der *CoAl*-Phase mit der Zusammensetzung wurde zu 2.848 \AA (52.7 Atomproz. *Al*) bis 2.854 \AA (45.3 Atomproz. *Al*) festgestellt.

Das Volumen pro Atom in den Legierungen.

A. WESTGREN und A. ALMIN¹⁾ haben, wie oben erwähnt, die Erfahrung gemacht, dass die Variation des Volumens pro Atom mit der Zusammensetzung in mehreren von ihnen untersuchten Legierungsphasen dem VEGARDSchen Additivitätsgesetz nicht folgt. Die Phasen bilden sich unter Kontraktion. Wie E. PERSSON²⁾ im System Kupfer—Mangan gezeigt hat, gibt es auch Phasen, die sich unter beträchtlicher Expansion bilden.

Unter anderen Legierungen, die WESTGREN und ALMIN erörtert haben, findet sich auch *Ni—Al*, also eine Legierung, die durch die Verknüpfung eines Übergangselementes mit *Al* entstanden ist. Die Kontraktion erwies sich in diesem Falle als besonders gross und betrug sogar 16%. A. WOLF hat gezeigt, dass *FeAl* sich auch unter einer beträchtlichen Kontraktion (13%) bildet.

Für einige homogene Phasen der früher erwähnten Legierungen mit Übergangselementen wurde das Volumen pro Atom berechnet; die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Nach der Tabelle scheint es, als ob die Kontraktion in diesen Legierungen nicht so gross wäre wie bei *Ni—Al* und *Fe—Al*. Man muss sich jedoch vergegenwärtigen, dass die ersteren nur etwa 19 Atomproz. von den Übergangselementen, die letzteren dagegen 50 Atomproz. enthalten. Es hat sich also ergeben, dass die Kontraktion auffallend gross ist, wenn man Übergangselemente, die ja im Innern einen Elektronendefekt haben, mit Elementen von normalem Typus legiert.

Die Gitterkonstanten der reinen Metalle sind der Arbeit von WESTGREN und ALMIN und die des Kobalts einer Untersuchung von

¹⁾ A. WESTGREN und A. ALMIN, loc. cit. (B) 9, 25. 1930.

²⁾ E. PERSSON, Z. physikal. Ch.

Tabelle 14. Das Volumen pro Atom in den Systemen $Co-Zn$, $Ni-Cd$, $Pt-Zn$, $Pd-Zn$.

System	Atomproz. <i>Zn bzw. Cd</i>	Volumen pro Atom in Å ³		Kontraktion in Proz.
		beob.	ber.	
<i>Fe-Zn</i>	0	11.70	11.70	—
	77.4	13.93	14.38	3.1
	77.6	13.98	14.38	2.9
	100	15.16	15.16	—
<i>Co-Zn</i>	0	11.04	11.04	—
	80.4	13.71	14.35	4.5
	82.6	13.79	14.44	4.5
	84.7	13.86	14.52	4.5
	100	15.16	15.16	—
<i>Ni-Zn</i>	0	10.89	10.89	—
	81.4	13.58	14.37	5.5
	100.0	15.16	15.16	—
<i>Ni-Cd</i>	0	10.89	10.89	—
	82.5	17.89	19.60	8.7
	100	21.46	21.46	—
<i>Pt-Zn</i>	0	15.00	15.00	—
	81.1	14.21	14.98	5.1
	100.0	15.16	15.16	—
<i>Pd-Zn</i>	0	14.65	14.65	—
	80.8	14.44	15.06	4.1
	100.0	15.16	15.16	—

G. Hägg¹⁾ entnommen. Die Gitterparameter von *Pt* und *Pd* sind nach den Röntgendaten einer Untersuchung von mir berechnet.

Zusammenfassung.

1. Von Phasen der Systeme *Fe-Zn*, *Co-Zn*, *Ni-Zn*, *Rh-Zn*, *Pd-Zn*, *Pt-Zn* und *Ni-Cd* sind Pulverphotogramme erhalten worden, die sämtlich dem Interferenzbild des γ -Messings entsprechen.

2. Diese Phasen treten bei oder wenigstens in unmittelbarer Nähe einer Konzentration auf, bei der die Valenzelektronenkonzentration 21:13 ist, vorausgesetzt, dass die Übergangselemente als nullwertig betrachtet werden dürfen. Die *Fe-Zn*-Phase dieser Art hat ein Homogenitätsgebiet im Intervall 19 bis 23 Atomproz. *Fe*. Die *Co-Zn*-Phase und die *Ni-Zn*-Phase sind homogen zwischen etwa 15 bis 22 Atomproz. *Co* bzw. 15 bis 19 Atomproz. *Ni*.

3. Im *Co-Zn*-System ist eine Phase vorhanden, die denselben Kristallbau wie β -Mangan besitzt.

¹⁾ G. Hägg, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, Vol. 7, Nr. 1. 1929.

4. Im *Co—Al*-System ist eine dem β -Messing analoge Phase gefunden worden. Das Homogenitätsgebiet derselben schliesst eine Konzentration in sich ein, bei der die Valenzelektronenkonzentration 3:2 ist, wenn Kobalt wieder als nullwertig betrachtet werden darf.

5. Das Volumen pro Atom ist für die untersuchten Legierungsphasen berechnet worden. Es hat sich ergeben, dass die Phasen sich unter einer ganz beträchtlichen Kontraktion bilden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. WESTGREN, der mir diese Arbeit vorgeschlagen und mir bei der Durchführung der Untersuchung mit wertvollen Ratschlägen beigestanden hat, erlaube ich mir meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.

Metallographisches Institut.

Dezember 1930.

Elektrische Momente organischer Moleküle. VI.

„Orthoeffekt“ bei Derivaten des *p*-Dichlorbenzols, der symmetrischen Trichlor- und Tribrombenzole.

Von

O. Hassel und E. Næshagen¹⁾.

(Eingegangen am 27. 12. 30.)

Es wird experimentelles Material betreffend einfacher Derivate des *p*-Dichlorbenzols, des symmetrischen Trichlorbenzols und des Tribrombenzols diskutiert. Der von den disubstituierten Benzolen her bekannte „Orthoeffekt“ macht sich auch in diesen Verbindungen deutlich bemerkbar, so hat z. B. 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol ein Moment kleiner als 0.65, während das Moment des einfachen Chlorbenzols 1.56 beträgt. Die Bedeutung der Kenntnis der elektrischen Momente einiger höhersubstituierter Benzolderivate für die Ermittlung der gegenseitigen Lage der Substituenten in Verbindungen, wo diese durch die gewöhnlichen chemischen Methoden mit einiger Mühe verbunden ist, wird erörtert.

Eine gewisse Bedeutung wird das systematische Studium der elektrischen Momente organischer Moleküle auch dadurch erlangen, dass es uns in manchen Fällen sicher ein bequemes Mittel in die Hände gibt, die Stellung polarer Substituenten in Verbindungen deren Natur sonst bekannt ist, anzugeben. Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei den Benzolderivaten, wo das Material über einfach oder doppelt substituierte Verbindungen schon ziemlich umfangreich ist und somit auch über die gegenseitige Beeinflussung zweier polarer Gruppen vieles bekannt ist. Diese gegenseitige Beeinflussung wird, wie zu erwarten, bei den Verbindungen, wo die beiden polaren Gruppen benachbart sind, besonders stark („Orthoeffekt“), bei den übrigen Verbindungen meistens so klein, dass sie bei der in Lösungen erzielten Messgenauigkeit schwer wahrnehmbar ist. Es ist somit zu erwarten, dass man, wenn es sich darum handelt, die gegenseitige Stellung der Substituenten in dreifach oder vierfach substituierten Benzolderivaten festzustellen, mit der Berücksichtigung des „Orthoeffektes“ auskommt. Um dies festzustellen und dabei eventuell auch neue Erfahrungen bezüglich des eben genannten Effektes zu sammeln, haben wir eine Reihe von Derivaten des *p*-Dichlorbenzols, des symmetrischen Trichlorbenzols und des symmetrischen Tribrombenzols untersucht.

¹⁾ Frühere Mitteilungen: Z. physikal. Ch. (B) 4, 217. 1929. (B) 6, 152. 1929. (B) 6, 441. 1930. Tidsskr. for Kjemii og Bergvesen Nr. 7 und Nr. 11. 1930.

Um die Übersicht zu erleichtern, haben wir die gefundenen Momente tabellarisch zusammengestellt (Tabelle 1), indem wir einige frühere Messungen aus unserem Institut, welche für die Diskussion eine gewisse Bedeutung haben, mit aufgenommen haben. Wenn wir in solchen Fällen, wo diese Momente auch von anderen Autoren gemessen wurden, nur unsere eigenen Werte anführen, geschieht dies nicht deshalb, dass wir unsere Werte durchweg für vertrauenswürdiger halten, sondern weil möglichst nur Werte, die von den gleichen Beobachtern erhalten wurden, untereinander verglichen werden sollen.

Tabelle 1.
Elektrische Momente $\cdot 10^{18}$.

Nitrobenzol	3.98 ¹⁾
<i>p</i> -Dichlornitrobenzol.	3.45
Anilin	1.55 ¹⁾
<i>o</i> -Chloranilin	1.81
<i>m</i> -Chloranilin	2.70
<i>p</i> -Dichloranilin	1.68
2,4,6,1-Trichloranilin	1.94
2,4,6,1-Tribromanilin	1.80
Benzonitril	3.93 ²⁾
<i>o</i> -Chlorbenzonitril	4.73
<i>p</i> -Dichlorbenzonitril	3.79
2,4,6,1-Trichlorbenzonitril	3.88
2,4,6,1-Trichlorphenol	1.62
2,4,6,1-Tribromphenol	1.56
Chlorbenzol	1.56 ¹⁾
1,2,4-Trichlorbenzol	1.25
1,2,4,6-Tetrachlorbenzol	0.65
1,2,4,6-Tetrabrombenzol	0.70
1,3-Dinitro-4-chlorbenzol.	3.29

Auffallend gross ist der Unterschied der Momente des Nitrobenzols und des *p*-Dichlornitrobenzols [$3.98 - 3.45 = 0.53$]³⁾, der ganze Effekt

1) O. HASSEL und A. H. UHL, Z. physikal. Ch. (B) 8, 187. 1930. 2) O. HASSEL und E. Næshagen, Z. physikal. Ch. (B) 8, 357. 1930. 3) Wir streichen im Text

überall den Faktor 10^{-18} . Es würde sich wohl empfehlen, für das Dipolmoment des Einzelmoleküls eine besondere Einheit von 10^{-18} elektrost. Einh. einzuführen.

kann jedoch als „Orthoeffekt“ gedeutet werden, indem für *o*-Chlor-nitrobenzol ein Moment von der Grösse 4.25 gefunden worden ist¹⁾, während nach der einfachen Zusammensetzung der beiden Vektoren (3.98 und 1.56) bei der Annahme eines Winkels von 60° ein Wert von 4.95 folgt.

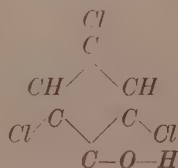
Für *p*-Dichloranilin hat man ein grösseres Moment zu erwarten als für Anilin selbst, indem wir gefunden haben, dass *o*-Chloranilin nicht das Moment 1.56 hat wie nach der einfachen Vektoraddition der beiden Teilmomente (1.55 und 1.56, Winkel = 120°) zu erwarten ist, sondern das Moment 1.81. Wir finden 1.68, so dass der „Orthoeffekt“ auch in dieser Verbindung deutlich zum Vorschein kommt. Für die symmetrischen Trichlor- und Tribromaniline sind die Momente (1.94 und 1.80) ebenfalls höher als für Anilin. Deuten wir den Effekt immer noch als „Orthoeffekt“, so liegt es nahe aus der Tatsache, dass die Bromverbindung den kleineren Effekt zeigt, zu schliessen, dass der „Orthoeffekt“ kein reiner „Raumbeanspruchungseffekt“ ist, sondern dass auch Induktionswirkungen von entscheidendem Einfluss sind. Wir machen in Verbindung mit der Besprechung der halogensubstituierten Aniline darauf aufmerksam, dass das Moment des *m*-Chloranilins (2.70) sehr gut mit dem berechneten Moment $1.55 \cdot \sqrt{3} = 2.69$ übereinstimmt, dass also die NH_2 -Gruppe sich in dieser Verbindung wie in der para-Verbindung²⁾ normal verhält.

Zur Deutung der Versuche mit *p*-Dichlorbenzonitril und symmetrischem Trichlorbenzonitril haben wir *o*-Chlorbenzonitril gemessen und ein Moment von 4.73 gefunden, welches praktisch identisch ist mit dem von BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR³⁾ in der Zwischenzeit publizierten Wert 4.76. Da der aus den Teilmomenten 3.93 und 1.56 und dem Winkel 60° berechnete Wert 4.88 beträgt, muss man erwarten, dass die Momente der oben erwähnten chlorsubstituierten Benzonitrilen Werte in der Nähe von 3.8 besitzen, wie man auch findet (vgl. Tabelle 1).

Während sowohl die NH_2 - wie die CN -Gruppe scheinbar Momente liefern, welche angenähert in der Richtung der zugehörigen Diagonale des Benzolsechsecks fallen, besitzt die OH -Gruppe sicher einen deutlich gewinkelten Bau⁴⁾, welcher die Vorhersage betreffend der Momente

¹⁾ K. HÖJENDAHL, Diss., Kopenhagen 1928. ²⁾ AAGE E. EIDE und O. HASSEL, Tidsskr. f. Kjemi og Bergvesen Nr. 8. 1930. ³⁾ ERNST BERGMANN, LEO ENGEL und STEFAN SÁNDOR, Z. physikal. Ch. (B) 10, 397. 1930. ⁴⁾ Vgl. z. B. das Moment des *p*-Chlorphenols.

substituierter Phenole sehr unsicher gestalten muss. Während der „Orthoeffekt“ im Falle zweier Substituenten entgegengesetzter Momentrichtung für normale Gruppen zu einer Erhöhung des Gesamtmomentes führt (unabhängig davon, ob man ihn als Wirkung induzierter Momente oder als Raumbeanspruchungseffekt auffasst), ist es bei gewinkelten Gruppen sehr wohl denkbar, dass im ganzen eine Verminderung des Gesamtmomentes eintritt. Dies scheint nun im Falle des *o*-Chlorphenols tatsächlich der Fall zu sein, indem für diese Verbindung ein Moment von 1.3 angegeben wird¹⁾. In Übereinstimmung damit finden wir bei den symmetrischen Trichlor- und Tribromphenolen kleinere Momente als das für Phenol angegebene Moment 1.70 bis 1.73²⁾ (vgl. Tabelle 1). Wahrscheinlich hat sich hier die *OH*-Gruppe so eingestellt, dass das positive Ende derselben in besonderer Nähe eines der beiden Halogenatome gerückt ist, wobei das Molekül gleichzeitig unsymmetrisch geworden ist, d. h. eine sonst mögliche Symmetrieebene verloren hat:



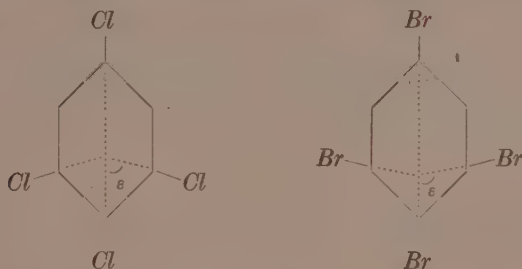
Am saubersten ist der „Orthoeffekt“ wohl an den Halogenbenzolen zu studieren. Das Moment des 1,2,4-Trichlorbenzols wird man z. B. nach den obenerwähnten Erfahrungen in der Weise berechnen können, dass man die Momente des *o*-Dichlorbenzols und des Chlorbenzols mit einem Winkel von 150° kombiniert. Für den Wert des Chlorbenzols haben wir wieder 1.56 einzusetzen, für *o*-Dichlorbenzol verwenden wir den Wert 2.24 von BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR³⁾ und bekommen

$$\mu = \sqrt{1.56^2 + 2.24^2 - 1.56 \cdot 2.24 \cdot \sqrt{3}} = 1.19,$$

während experimentell 1.25 ermittelt wurde. Bei der Nichtberücksichtigung der Atompolarisationen muss die Übereinstimmung als durchaus befriedigend bezeichnet werden. Im Falle der von uns auch gemessenen 1,2,3,5-Tetrachlor- und Tetrabrombenzole lässt sich

¹⁾ J. W. WILLIAMS, Physikal. Z. **29**, 683. 1928. ²⁾ J. W. WILLIAMS, Physikal. Z. **29**, 174. 1928. C. P. SMYTH und S. O. MORGAN, J. Am. chem. Soc. **49**, 1030. 1928.
³⁾ ERNST BERGMANN, LEO ENGEL und STEFAN SÁNDOR, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930.

eine Berechnung ohne nähere Vorstellungen bezüglich der Natur des „Orthoeffektes“ nicht durchführen. Sieht man von der gegenseitigen Induktionswirkung der Dipole aufeinander ab, so kann die Rechnung mit Hilfe der von BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR (loc. cit.) angegebenen Winkel bequem durchgeführt werden. Es berechnet sich so für die beiden eben erwähnten Verbindungen ($\varepsilon = 88^\circ 14'$ bzw. $94^\circ 10'$):



0.1 bzw. 0.4, während wir experimentell 0.65 und 0.70 gefunden haben. Es erscheint zunächst zwecklos, die Berechnung auf anderer Grundlage, etwa im Sinne der Arbeit von SMALLWOOD und HERZFELD¹⁾, zu versuchen, indem die experimentellen Werte, solange die Atompolarisation nicht berücksichtigt werden kann, bei Momenten der in Frage kommenden Grösse nur als obere Grenzwerte betrachtet werden müssen. Interessant wäre immerhin in diesem Zusammenhange die Ermittlung der Momente der 1,2,3-Trihalogenverbindungen²⁾.

Als Beispiel einer Verbindung mit zwei Nitrogruppen geben wir zum Schluss die Berechnung des Momentes des 1,3-Dinitro-4-chlorbenzols wieder. Wir benutzen den von HASSEL und UHL³⁾ gefundenen Wert des Nitrobenzols 3.98 und für *o*-Chlornitrobenzol den Wert HÖJENDAHL'S 4.25, für den Winkel zwischen diesen Teilmomenten benutzen wir denjenigen der herauskommen würde falls die Einzelmomente der Nitrogruppe (3.98) und des Cl (1.54) ohne „Orthoeffekt“ miteinander kombinierten, nämlich $135^\circ 50'$. Der so berechnete Wert beträgt 3.11, während wir experimentell 3.29 gefunden haben.

¹⁾ HUGH M. SMALLWOOD und K. F. HERZFELD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1919. 1930.

²⁾ Dass die gefundenen Momente grösser sind als die berechneten, braucht nicht auf die Vernachlässigung der Atompolarisationen zu beruhen, sondern kann natürlich durch die Annahme erklärt werden, dass die Momentpfeile nicht in der Ringebeane liegen.

³⁾ O. HASSEL und A. H. UHL, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 187. 1930.

Die Erfahrungen, die wir bis jetzt gesammelt haben, lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass bei vielen der in der Literatur verzeichneten Benzolderivate bekannter Zusammensetzung, wo die Plätze der Substituenten noch unsicher sind, die Entscheidung einfach durch die Messung des Dipolmomentes in Benzollösung getroffen werden kann. Dasselbe gilt dann natürlich auch von den Derivaten einiger anderer Kohlenwasserstoffe wie etwa Naphthalin. Wir hoffen bald einige Beispiele solcher Bestimmungen bringen zu können.

Die oben besprochenen Messresultate haben wir in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Bedeutung der einzelnen Buchstaben ist dieselbe wie in unseren früheren Arbeiten.

Tabelle 2.

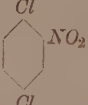


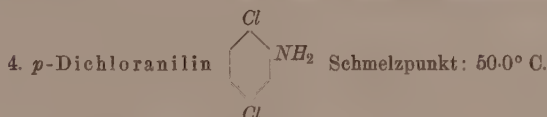
Molarität	$\Delta\epsilon$	ϵ	p	Δp_E	P_{A+O}
1. <i>p</i> -Dichlornitrobenzol  Schmelzpunkt: 54.5° C.					
0.08063	0.128	2.369	0.3133	0.0004	251.8
0.1050	0.167	2.408	0.3194	0.0005	250.5
0.1327	0.213	2.454	0.3264	0.0006	250.2
0.1610	0.260	2.501	0.3335	0.0007	249.7
$P_{A+O}^\infty = 252.5. \quad \mu = 3.45 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
2. <i>o</i> -Chloranilin  Siedepunkt: 206.5–207° C.					
0.1377	0.060	2.301	0.3025	0.0005	68.3
0.2020	0.088	2.329	0.3070	0.0008	67.3
0.3098	0.135	2.376	0.3144	0.0012	66.5
$P_{A+O}^\infty = 69.5. \quad \mu = 1.81 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
3. <i>m</i> -Chloranilin  Siedepunkt: 227–228° C.					
0.07294	0.071	2.312	0.3043	0.0004	154.9
0.1333	0.128	2.369	0.3133	0.0006	150.8
0.2198	0.214	2.455	0.3266	0.0010	150.1
$P_{A+O}^\infty = 155. \quad \mu = 2.70 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					

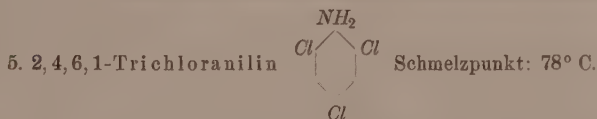
Tabelle 2 (Fortsetzung).

Molarität	$\Delta\epsilon$	ϵ	ρ	$\Delta\rho_E$	P_{A+O}
-----------	------------------	------------	--------	----------------	-----------



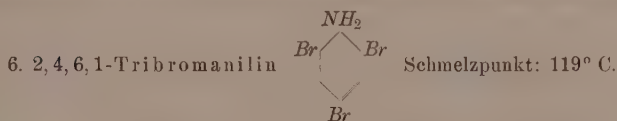
0.1005	0.040	2.281	0.2992	0.0006	59.7
0.1398	0.056	2.297	0.3018	0.0009	59.4
0.1690	0.068	2.309	0.3038	0.0011	59.7

$P_{A+O}^\infty = 60$. $\mu = 1.68 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.



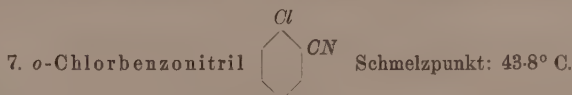
0.08147	0.040	2.281	0.2992	0.0006	73.6
0.1035	0.049	2.290	0.3007	0.0007	71.5
0.1352	0.062	2.303	0.3028	0.0009	68.8
0.1419	0.060	2.301	0.3025	0.0009	63.4
0.1516	0.063	2.304	0.3030	0.0010	62.5
0.2558	0.105	2.346	0.3097	0.0018	59.8

$P_{A+O}^\infty = 80$. $\mu = 1.94 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.



0.09695	0.047	2.288	0.3004	0.0012	68.1
0.1240	0.061	2.302	0.3026	0.0015	68.5
0.1520	0.075	2.316	0.3049	0.0019	68.4

$P_{A+O}^\infty = 69$. $\mu = 1.80 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.

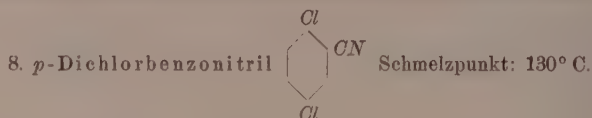


0.1036	0.298	2.539	0.3391	0.0003	445.9
0.1327	0.380	2.621	0.3508	0.0004	435.6
0.1616	0.464	2.705	0.3624	0.0005	428.8

$P_{A+O}^\infty = 475$. $\mu = 4.73 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.

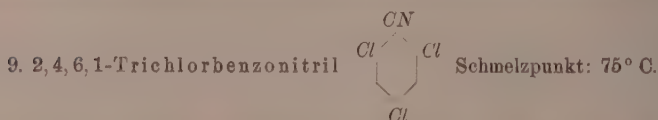
Tabelle 2 (Fortsetzung).

Molarität	$\Delta\epsilon$	ϵ	p	Δp_E	P_{A+O}
-----------	------------------	------------	-----	--------------	-----------



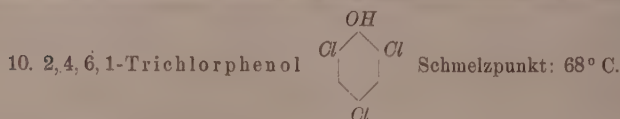
0.07113	0.132	2.373	0.3140	0.0003	296.0
0.08797	0.168	2.409	0.3196	0.0004	302.4
0.1204	0.229	2.470	0.3289	0.0006	296.5
0.1551	0.297	2.538	0.3389	0.0007	294.0

$$P_{A+O}^{\infty} = 305. \quad \mu = 3.79 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostatische Einheiten.}$$



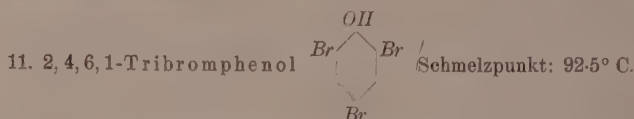
0.06177	0.113	2.354	0.3110	0.0003	293.0
0.08321	0.149	2.390	0.3166	0.0005	282.4
0.09111	0.163	2.404	0.3188	0.0006	281.0

$$P_{A+O}^{\infty} = 320. \quad \mu = 3.88 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostatische Einheiten.}$$



0.07492	0.027	2.268	0.2971	0.0004	54.7
0.1406	0.050	2.291	0.3009	0.0008	53.3
0.1639	0.059	2.300	0.3023	0.0009	53.6
0.2803	0.098	2.339	0.3086	0.0015	51.7

$$P_{A+O}^{\infty} = 55.5. \quad \mu = 1.62 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostatische Einheiten.}$$

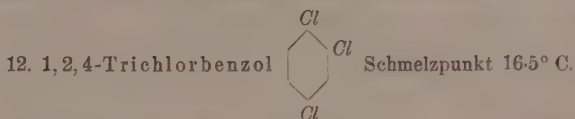


0.09482	0.033	2.274	0.2981	0.0010	47.5
0.1240	0.043	2.284	0.2997	0.0014	46.0
0.1544	0.052	2.293	0.3012	0.0017	44.7

$$P_{A+O}^{\infty} = 52. \quad \mu = 1.56 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostatische Einheiten.}$$

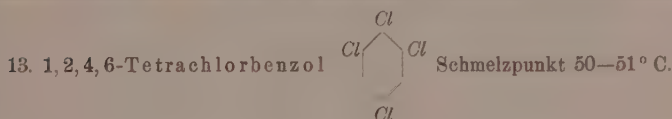
Tabelle 2 (Fortsetzung).

Molarität	$\Delta\epsilon$	ϵ	p	Δp_E	P_{A+O}
-----------	------------------	------------	-----	--------------	-----------



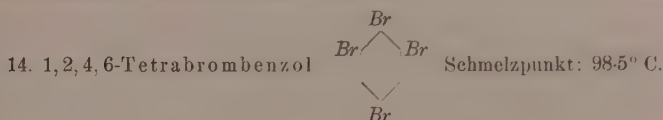
0.1227	0.027	2.268	0.2971	0.0005	32.6
0.1807	0.039	2.280	0.2991	0.0007	32.1
0.2851	0.062	2.303	0.3028	0.0011	31.9

$P_{A+O}^\infty = 33$. $\mu = 1.25 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.



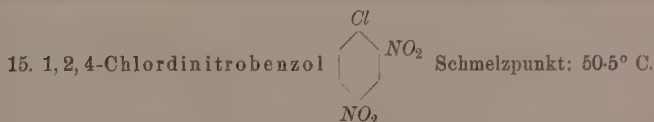
0.09456	0.012	2.253	0.2946	0.0005	15.9
0.1180	0.017	2.258	0.2954	0.0006	18.6
0.1496	0.022	2.263	0.2963	0.0008	19.4

$P_{A+O}^\infty = 9$. $\mu = 0.65 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.



0.06866	0.0095	2.2505	0.2942	0.0010	8.7
0.1024	0.0147	2.2557	0.2951	0.0015	9.8
0.1302	0.0182	2.2592	0.2956	0.0018	9.2

$P_{A+O}^\infty = 10$. $\mu = 0.7 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.



0.1021	0.152	2.393	0.3171	0.0006	234.1
0.1278	0.194	2.435	0.3236	0.0007	237.1
0.1496	0.229	2.470	0.3289	0.0008	237.3

$P_{A+O}^\infty = 230$. $\mu = 3.29 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.

Die verwendeten Präparate sind alle, ausgenommen der beiden Monochloraniline und des Dinitrochlorbenzols in unserem Institut dargestellt worden. Die beiden ersten wurden in die Chlorhydrate überführt, diese umkristallisiert und die daraus zurückgewonnenen Basen rektifiziert. Die Derivate des *p*-Dichlorbenzols wurden aus der Muttersubstanz über die Nitroverbindung und das entsprechende Anilin dargestellt, die Derivate des symmetrischen Trichlorbenzols und des symmetrischen Tribrombenzols aus Anilin, welches zuerst in Trichlor- (bzw. Tribrom-) Anilin umgewandelt wurde. Für wertvolle Hilfe bei der präparativen Arbeit möchten wir Herrn cand. real AAGE E. EIDE auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank bringen.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

Dezember 1930.

Notiz über die Kollagenfaser¹⁾.

Von

F. Halla und R. Tandler.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 31.)

Die Röntgendiagramme von Kollagenfasern aus Fischhaut erweisen sich als identisch mit denen der gedehnten Gelatine.

Die Identität des Diagramms der Kollagenfaser mit dem gedehnten Gelatine ist bereits bekannt²⁾. Trotzdem dürfte es von Interesse sein, dass dies auch für Kollagenfasern verschiedener Herkunft gilt. Bei der röntgenographischen Untersuchung der Fasern aus dem Corium verschiedener Fische nach der Fokussiermethode von WEISSENBURG³⁾ fanden wir eine vollständige Übereinstimmung der so erhaltenen Diagramme sowohl untereinander als mit dem von HERRMANN, GERNGROSS und ABITZ für gedehnte Gelatine angegebenen⁴⁾. Da wir zufällig den gleichen Abstand Präparat—Platte (48 mm) verwendet hatten, lassen sich beiderlei Aufnahmen vollkommen zur Deckung bringen. Der einzige Unterschied besteht darin, dass in unseren Aufnahmen — wegen der Verwendung ungefilterter *Cu-K*-Strahlung — die β -Linie der von den genannten Forschern mit *k* bezeichneten starken Interferenz auftritt und dass, infolge exzentrischer Lage des Primärstrahlenfängers, die i_2 -Interferenzen auf einer Seite etwas abgedeckt sind. In den Fig. 1 und 2 sind die Diagramme der Fasern von *Delphinus brevirostris* (*L* 306) und *Gadus morhua* (*L* 299) wiedergegeben. Die völlige Identität wird durch einen Vergleich der von uns ganz unbeeinflusst auf dem Film roh vermessenen Koordinaten der Interferenzen mit den von HERRMANN, GERNGROSS und ABITZ angegebenen Werten (Tabelle 1) dargetan.

¹⁾ Als Bemerkungen zur Arbeit von K. HERRMANN, O. GERNGROSS und W. ABITZ (Z. physikal. Ch. (B) 10, 371. 1930). ²⁾ O. GERNGROSS und J. R. KATZ, Koll. Z. 39, 181. 1926. Vgl. auch K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 224. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. ³⁾ A. BURGONI und O. KRATKY, Z. physikal. Ch. (B) 4, 422. 1929: Durchstrahlung eines in der Richtung des Primärstrahles 10 mm breit gehaltenen Bündels paralleler, senkrecht zum Primärstrahl angeordneter Fasern. ⁴⁾ Loc. cit., S. 385, Fig. 4.



Fig. 1. Delphinfaser, roh.



Fig. 2. Gadusfaser, chromgegerbt.



Fig. 4. Gadusfaser, mit synthetischem Gerbstoff behandelt.



Fig. 3. Gadusfaser, vegetabilisch gegerbt.

Tabelle 1. Koordinaten der Interferenzen von Delphinfaser (Fig. 1) verglichen mit denen gedehnter Gelatine.

Bezeichnung der Interferenz nach H. G. und A.	2x		2y	
	eigene Vermessung	H. G.	eigene Vermessung	H. G.
i_2	13	13	—	—
s	12	13	15	15.5
k	—	—	57	59
f_1	35	36	—	—

Die Delphinfaser lag in rohem, entfetteten Zustand vor. Sie wurde mit Glycerin erweicht und dieses nach dem Spannen mit Alkohol ausgewaschen. Die Faser von *Gadus morrhua* war chromgegerbt und in gespanntem Zustand durch Tränken mit Kollodium versteift.

Dagegen zeigt eine vegetabilisch gegerbte, im übrigen wie die vorige behandelte Gadufaser, abgesehen von einer Andeutung der i_2 -Interferenz, kein Faserdiagramm (Fig. 3, L 301), ebensowenig wie eine mit synthetischem Gerbstoff behandelte, in ungespanntem Zustand getrocknete und dann erst gedehnte Gadufaser (Fig. 4, L 200). Dieser Unterschied im Verhalten zwischen chromgegerbter und mit organischen Mitteln gegerbter Faser beruht offenkundig darauf, dass die grossen organischen Gerbstoffmolekeln durch ihre Anlagerung an die Hauptvalenzketten der Fasermicellen die Möglichkeit einer Ausrichtung der Ketten durch den Zug beeinträchtigen.

Wir behalten uns vor, auf diese für das Verständnis des Gerbeprozesses wichtigen Verhältnisse mit verfeinerten Mitteln näher einzugehen.

Der thermische Chlormonoxydzerfall.

Von

J. J. Beaver¹⁾ und G. Stieger.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 31.)

Der thermische Chlormonoxydzerfall wird eingehend untersucht und gefunden, dass er nicht einfach bimolekular, sondern eine recht komplizierte Kettenreaktion ist, die der des Chlordioxydzerfalls ähnlich sein muss. Es wird ein Reaktionsschema diskutiert, das die Versuche formal zu erklären vermag.

Der thermische Chlormonoxydzerfall ist von HINSHELWOOD und PRICHARD²⁾ und HINSHELWOOD und HUGHES³⁾ untersucht worden. Sie fanden, dass man es mit einer homogenen Gasreaktion zu tun hat, die zunächst ein Induktionsstadium durchläuft und im wesentlichen bimolekularen Charakter hat. Sie konnten die Theorie der bimolekularen Reaktion auch hier anwenden. Sie fanden gute Übereinstimmung zwischen der aus dem Temperaturkoeffizienten und der aus der Stosszahl und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechneten Aktivierungsenergie.

BODENSTEIN und SCHUMACHER⁴⁾ vermuteten aus dem Auftreten der Induktionsperiode nun, dass der Chlormonoxydzerfall keine glatte bimolekulare Reaktion, sondern komplexer Natur ist. Die Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Aktivierungswärmen wäre dann auch hier nur zufälliger Art. Es schien lohnend, die Kinetik des Chlormonoxydzerfalls noch einmal näher zu untersuchen, zumal in der letzten Zeit auch von verschiedenen Seiten gezeigt werden konnte, dass ein Teil der bisher als bimolekular angesehenen Reaktionen in Wirklichkeit nicht bimolekular verläuft [z. B. der Zerfall des Stickoxyduls⁵⁾ und der Zerfall des Acetaldehyds⁶⁾].

Apparatur.

Die für die vorliegende Arbeit benutzte Apparatur ist dieselbe, wie die von SCHUMACHER und STIEGER⁷⁾ zum Chlordioxydzerfall ver-

¹⁾ WILLIAM B. Cutting Fellow from Columbia University. ²⁾ C. N. HINSHELWOOD und CH. R. PRICHARD, J. chem. Soc. London **123**, 2730. 1923.
³⁾ C. N. HINSHELWOOD und J. HUGHES, J. chem. Soc. London **125**, 1841. 1925.
⁴⁾ M. BODENSTEIN, E. PADELT und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 227. 1929. ⁵⁾ VOLMER und KUMEROW, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930. ⁶⁾ L. S. KASSEL, J. physical Chem. **34**, 1166. 1930. ⁷⁾ H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 363. 1930.

wendete, nur dass jetzt als Thermostatenflüssigkeit nicht Wasser, sondern Paraffin gebraucht wurde. Da der Zerfall des Cl_2O unter Druckänderung verläuft, konnte die Reaktion durch Druckmessung verfolgt werden. Als Manometer diente ein empfindliches BODENSTEIN-sches Quarzmanometer. Als Reaktionsgefäße wurden ein zylindrisches Quarzgefäß von 5 cm Durchmesser und 12 cm Länge, und später eine mit Glasröhren gefüllte Glaskugel von 7.5 cm Durchmesser benutzt. Das Reaktionsgefäß wurde durch ein BODENSTEIN-sches Glasventil¹⁾ abgeschlossen, desgleichen die Pumpleitung und der Cl_2O -Vorrat.

Die verwendeten Gase.

Das Chlormonoxyd wurde in der von BODENSTEIN und KISTIAKOWSKY²⁾ angegebenen Weise durch Überleiten eines Chlor-Luftgemisches über besonders präpariertes Quecksilberoxyd hergestellt. Es wurde mehrere Male im Vakuum fraktioniert und dann in einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß aufbewahrt. Es war 85 bis 97 % rein.

Der als Zusatzgas verwendete Sauerstoff wurde elektrolytisch entwickelt, durch ein geheiztes *Pd*-Asbestrohr geleitet und dann mit P_2O_5 und konzentrierter H_2SO_4 getrocknet.

Das Chlor wurde einer Bombe entnommen, strömte dann durch mehrere Waschflaschen mit konzentrierter H_2SO_4 und wurde dann in flüssiger Luft kondensiert.

Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, mit Natronlauge und konzentrierter H_2SO_4 gewaschen und dann in einem Gasometer über H_2SO_4 aufgefangen.

Die Versuche: Ihre Ausführung und die Diskussion der Ergebnisse.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass das Reaktionsgefäß zunächst evakuiert und auch in einzelnen Fällen ausgeheizt, und darauf das Chlormonoxyd eingelassen wurde. Wurde das Reaktionsgefäß zum ersten Male benutzt, oder war durch irgendwelche Umstände Luft eingedrungen, so wurden nach dem ersten Evakuieren etwa 200 mm Cl_2O eingelassen und über Nacht stehen gelassen, dann abermals evakuiert und geheizt. Die Versuche waren dann auf etwa 10 bis 15 % reproduzierbar.

Es wurden Versuche in dem Temperaturgebiet von 100° bis 140° C mit verschiedenen Cl_2O -Drucken und Zusatzgasen gemacht.

¹⁾ M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. (B) 7, 387. 1930.
und G. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. 116, 372. 1925.

²⁾ M. BODENSTEIN

Die Versuche zeigten folgenden Reaktionsverlauf. Zunächst stieg die Reaktionsgeschwindigkeit langsam an, durchlief ein Maximum, um dann wieder zu fallen. Am Schluss, wenn fast alles Cl_2O zerfallen war, trat regelmässig eine kleine Explosion auf. Die Geschwindigkeit der Versuche bei 100° bis 130° liess sich, abgesehen vom ersten Teil der Induktionsperiode und der Explosion am Ende, durch die Gleichung darstellen:

$$-\frac{d[Cl_2O]}{dt} = k \cdot [Cl_2O];$$

die Versuche bei 140° durch die Gleichung:

$$-\frac{d[Cl_2O]}{dt} = k \cdot [Cl_2O]^{0.75}.$$

In den folgenden Tabellen ist t die Zeit in Minuten, $\Sigma \Delta p$ die Druckänderung zur Zeit t , $2\Sigma \Delta p$ entspricht also der zerfallenen Cl_2O -Menge, und $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ die Reaktionsgeschwindigkeit. Die in der letzten Kolumne angegebenen k sind die nach der integrierten Form der oben erwähnten Gleichungen berechneten Konstanten:

$$\text{I. } (100^\circ - 130^\circ) \quad k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \cdot (\log [Cl_2O]_1 - \log [Cl_2O]_2).$$

$$\text{II. } (140^\circ) \quad k = \frac{4}{t_2 - t_1} \cdot ([Cl_2O]_1^{1/4} - [Cl_2O]_2^{1/4}).$$

Versuch 53.

$100^\circ \text{ C. } 407.0 \text{ mm } Cl_2O.$

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	4.5	0.23	—
40	12.5	0.40	—
60	24.1	0.58	—
80	43.9	0.99	—
100	69.8	1.29	—
120	98.1	1.42	—
140	127.9	1.49	—
160	153.1	1.26	20.1
170	162.9	1.98	21.2
180	171.2	0.83	22.8
190	179.0	0.78	33.7)
245	203.5	—	—

Mittel: 21.7

Versuch 54.

$100^\circ \text{ C. } 412.8 \text{ mm } Cl_2O.$

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	3.3	0.17	—
40	11.5	0.41	—
60	23.5	0.60	—
80	42.3	0.94	—
100	66.8	1.23	—
120	96.3	1.48	—
140	125.0	1.44	—
150	137.7	1.27	17.0
160	148.1	1.04	16.7
170	159.0	1.09	20.4
180	168.0	0.90	21.2
190	174.6	0.66	18.8
200	180.1	0.55	18.9
210	186.8	0.67	(34.0)
270	206.4	—	—

Mittel: 18.9

Versuch 17. 110° C. 298.0 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$ (monom.)	$k \cdot 10^4$ (bimol.)
0	—	—	—	—
40	12.6	0.31	—	—
60	28.9	0.81	—	—
80	51.8	1.14	—	—
100	79.2	1.37	—	—
120	100.6	1.07	16.5	3.14
140	116.4	0.79	18.1	5.0
160	126.1	0.48	19.1	6.0
180	133.3	0.36	17.5	10.5
200	137.2	0.19	18.6	10.5
220	140.4	0.16	14.3	15.8
240	142.6	0.11	15.4	24.3
Enddruck	149.0	~	—	—

Mittel: 17.0

Versuch 18.

110° C. 399.0 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	8.5	0.42	—
40	30.3	1.09	—
60	71.3	2.05	—
80	119.5	2.40	—
100	152.0	1.62	26.0
120	171.2	0.96	25.5
140	181.3	0.50	22.3
160	187.7	0.32	21.7
180	191.7	0.20	20.7
200	199.5	0.39	Expl.
220	199.5	—	—
Enddruck	199.5	—	—

Mittel: 23.3

Versuch 21.

110° C. 490.4 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	12.0	0.60	—
40	52.7	2.03	—
50	87.9	3.52	—
60	123.8	3.59	—
70	157.4	3.36	32.3
80	182.5	2.51	33.7
90	201.0	1.85	34.8
100	211.8	1.08	28.1
110	220.7	0.89	30.8
120	225.8	0.51	23.3
130	230.4	0.46	27.1
140	233.6	0.32	26.5
150	236.4	0.28	27.6
160	240.4	0.40	} Expl.
170	244.8	0.44	
180	244.8	—	
Enddruck	245.2	—	—

Mittel: 29.2

Versuch 39.

120° C. 282.8 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	11.9	0.59	—
40	46.9	1.75	—
50	70.5	2.36	—
60	92.0	2.15	36.1
65	100.0	1.60	35.3
70	106.7	1.34	35.3
75	113.1	1.28	40.8
80	118.5	1.08	42.3
85	122.8	0.86	41.6
90	125.4	0.52	30.1
100	129.6	0.42	30.4
110	133.6	0.40	41.4
120	136.3	0.27	42.4
124.3	141.4	0.51	Expl.

Mittel: 37.6

Versuch 40.

120° C. 383.2 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k_p \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	27.7	1.38	—
30	65.3	3.76	—
40	110.3	4.50	—
45	128.3	3.60	49.9
50	142.1	2.76	49.2
55	154.1	2.40	55.4
60	162.9	1.76	53.3
65	169.5	1.32	52.3
70	174.0	0.90	45.6
75	177.5	0.70	44.4
80	180.5	0.60	47.8
85	182.9	0.48	48.7
90	186.0	0.62	(89.0)
91	191.6	1.12	Expl.

Mittel: 49.7

Versuch 41.

120° C. 200.4 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	4.3	0.22	—
40	15.8	0.58	—
60	32.6	0.84	—
80	54.8	1.11	—
100	71.7	0.85	23.2
120	82.8	0.55	24.6
140	89.3	0.33	23.5
160	92.8	0.18	19.4
180	95.8	0.15	26.0
192	100.2	0.29	Expl.
Enddruck	100.2	—	—

Mittel: 23.3

Versuch 42.

120° C. 500.0 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
5	5.3	1.06	—
10	15.5	2.04	—
15	36.6	4.22	—
20	66.5	5.98	—
25	105.7	7.84	—
30	145.0	7.86	—
35	177.5	6.50	74.0
40	198.9	4.28	70.0
45	212.7	2.76	62.6
50	223.3	2.12	66.6
55	231.0	1.54	68.0
60	236.5	1.10	68.3
65	241.0	0.90	81.0
67.7	250.0	1.80	Expl.

Mittel: 70.2

Vers. 24. 130° C. 296.1 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
10	15.3	1.53	—
20	55.3	4.02	—
25	81.5	5.2	—
30	102.6	4.22	76.5
35	117.2	2.92	77.5
40	127.9	2.14	85.5
45	134.8	1.38	83.9
50	139.7	0.98	91.4
55	147.6	1.58	Expl.
60	147.6	—	—
Enddruck	148.0	—	—

Mittel: 83.1

Vers. 26. 130° C. 207.6 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
30	46.1	1.53	—
35	57.8	2.34	—
40	69.3	2.30	57.3
45	77.8	1.70	56.9
50	84.6	1.36	60.5
55	89.3	0.94	56.3
60	93.3	0.80	64.8
65	96.0	0.54	59.4
70	98.2	0.44	59.4
72	103.8	1.12	Expl.
140	103.8	—	—

Mittel: 58.6

Versuch 36. 130° C. 436.0 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
10	52.3	5.23	—
13	88.6	12.1	—
16	125.0	12.13	—
19	154.5	9.83	127.1
22	175.4	6.96	132.5
25	190.0	4.87	139.0
28	199.1	3.03	131.4
31	206.7	2.53	169.5
32.5	216.9	3.40	Expl.
37	218.0	0.37	—
Enddruck	218.0	—	—

Mittel: 140.5

Vers. 46. 140° C. 372.0 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10$
0	—	—	—
4	24.5	6.13	—
6	51.8	13.65	—
8	89.1	18.65	—
10	121.3	16.1	7.16
12	144.8	11.7	7.20
14	160.6	7.9	6.86
16	171.4	5.4	6.90
18	186.0	7.3	Expl.

Mittel: 7.03

Vers. 47. 140° C. 176.0 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$
0	—	—	—
3	4.4	1.47	—
6	11.3	2.30	—
9	21.2	3.30	—
12	32.2	3.67	—
15	42.7	3.50	2.19
18	53.2	3.50	2.61
21	61.7	2.83	2.60
24	68.2	2.17	2.44
27	74.1	1.97	2.81
30	78.2	1.37	2.52
33	81.3	1.03	2.51
34.2	88.2	2.30	Expl.

Mittel: 2.53

Versuch 48.

140° C. 132.0 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$
0	—	—	—
6	3.5	0.60	—
9	6.4	0.97	—
12	10.5	1.37	—
15	14.7	1.40	—
18	20.6	1.97	—
21	26.0	1.80	1.28
24	31.8	1.93	1.53
27	36.8	1.67	1.49
30	41.8	1.67	1.68
33	46.5	1.57	1.85
36	50.0	1.17	1.61
39	53.1	1.03	1.65
42	55.3	0.73	1.37
48	60.0	0.77	1.93
52.2	60.0	1.00	Expl.

Mittel: 1.60

Versuch 49.

140° C. 140.6 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10$
0	—	—	—
6	4.2	0.70	—
9	8.1	1.30	—
12	13.0	1.63	—
15	18.1	1.70	—
18	24.3	2.07	—
21	31.0	2.23	—
24	36.9	1.97	1.59
27	43.2	2.10	1.95
30	48.9	1.90	2.07
33	52.7	1.27	1.63
36	56.6	1.30	1.97
39	59.1	0.83	1.49
42	62.6	0.97	2.11
45	64.1	0.70	1.89
49.3	70.3	2.07	Expl.

Mittel: 1.84

Sämtliche Versuche zeigen, dass während der Induktionsperiode, d. h. bis zur Erreichung des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit, im Mittel 50 bis 60 % des anfänglichen Chlormonoxyds verbraucht werden. Die Zeiten der Induktionsperiode sind umgekehrt proportional dem Anfangsdruck. Die maximalen Geschwindigkeiten steigen quadratisch mit dem Anfangsdruck. Die Zeiten vom Anfang der Reaktion bis zur Explosion, sowohl wie die Zeiten gleicher prozentischer Umsätze sind ungefähr umgekehrt proportional den Anfangskonzentrationen. Insoweit zeigen unsere Versuche Übereinstimmung mit denen von HINSHELWOOD und PRICHARD. Die bei uns regelmässig beobachteten Explosionen am Ende der Reaktion, die den von SCHUMACHER und STIEGER beim Chlordioxydzerfall beobachteten recht ähnlich sind, wurden von HINSHELWOOD und seinen Mitarbeitern jedoch nicht gefunden. Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, sind die bei den Explosionen beobachteten Druckänderungen auch ungefähr proportional den Anfangsdrucken des Cl_2O . Bei den Versuchen bei 100° und 110° waren die Explosionen nicht sehr deutlich und machten sich nur durch einen Maximalwert der Geschwindigkeit bemerkbar, sehr deutlich waren sie dagegen in dem Temperaturgebiet von 120° bis 140° C.

Die für die Versuche bei 100° bis 130° C berechneten monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten sind in den einzelnen Versuchen auf 20 bis 25 % konstant, beschreiben allerdings nur 25 bis 30 % der

Gesamtreaktion. Sie steigen aber mit steigendem Anfangsdruck, und zwar ziemlich genau proportional dem Anfangsdruck des Chlormonoxyds (siehe Fig. 2).

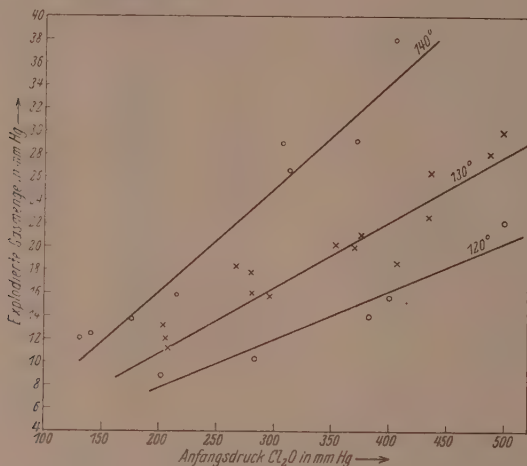


Fig. 1.

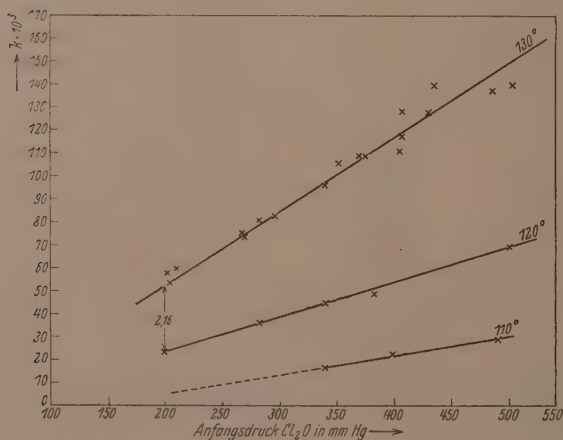


Fig. 2.

In Versuch 17 (S. 96) sind in der letzten Spalte die bimolekularen Konstanten angegeben. Sie steigen um fast 880 % und man sieht, dass eine solche Gleichung den Chlormonoxydzerfall nicht zu beschreiben vermag.

Für die Versuche bei 140° C zeigen die monomolekularen Konstanten einen recht erheblichen Anstieg. Befriedigende Konstanten erhält man, wenn man mit einer schwächeren Chlormonoxydabhängigkeit $(Cl_2O)^{0.75}$ rechnet.

Den Einfluss der Wand zeigen die Versuche 26 und 60.

Versuch 26. Quarz.

130° C. $Cl_2O = 207.6$ (92 %).

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
30	46.1	1.53	—
35	57.8	2.34	—
40	69.3	2.30	57.3
45	77.8	1.70	56.9
50	84.6	1.36	60.5
55	89.3	0.94	56.3
60	93.3	0.80	64.8
65	96.0	0.54	59.4
70	98.2	0.44	59.4
72	103.8	1.12	Expl.
140	103.8	—	—

Mittel: 58.6

Versuch 60. Glas.

130° C. $Cl_2O = 205.6$ (95 %).

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
10	5.8	0.58	—
15	11.8	1.20	—
20	19.8	1.60	—
25	29.0	1.84	—
30	39.7	2.14	—
35	51.6	2.38	—
40	61.8	2.04	44.1
45	71.5	1.94	53.5
50	78.6	1.42	51.3
55	84.5	1.18	55.5
60	88.6	0.82	50.3
65	92.8	0.84	68.7
70	95.0	0.44	49.3
75	96.8	0.36	52.1
80	102.8	1.20	—
110	102.8	—	—

Mittel: 53.2

Versuch 26 wurde in einem Quarzgefäß von 5 cm Durchmesser und 12 cm Länge ausgeführt, Versuch 60 in einer Glaskugel, die mit Glasröhrchen gefüllt war. Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen war also extrem variiert. Die Versuche in dem Glasgefäß (grosse Wand) gehen um etwa 10 bis 20 % langsamer als die im Quarzgefäß. Der Einfluss der Wand ist also so gering, dass man die Gesamtreaktion als durchaus homogen ansprechen kann. Die monomolekularen Konstanten der Versuche bei 100° bis 130°, die Induktionsperiode und die Explosionen am Ende der Reaktion zeigen nun ganz deutlich, dass man es nicht mit einer bimolekularen Reaktion, sondern mit einer recht komplizierten Kettenreaktion zu tun hat, die der des Chlordioxydzerfalls recht ähnlich sein muss. Auch beim Chlordioxydzerfall haben wir eine Induktionsperiode und am Ende Explosionen. Die Explosionen treten hier nur auf, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit eine gewisse Grenze überschreitet. Sie sind dann aber in der

Regel viel heftiger als beim Chlormonoxyd. Die Geschwindigkeit zeigt meistens auch kein Maximum, sondern bleibt nach Überwindung der Induktionsperiode konstant, um erst kurz vor der Explosion zu steigen.

Während der Induktionsperiode bildet sich sicherlich erst irgendein Zwischenprodukt, das dann mit dem Cl_2O eine Reaktionskette eingeht und am Schluss, wenn fast alles Cl_2O zerfallen ist, reagiert das Zwischenprodukt mit sich selbst explosionsartig. Die bei den Versuchen bei 100° bis 130° beobachteten monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten sind dann wohl so zu erklären, dass die Konzentration des Zwischenprodukts, das mit dem Cl_2O bimolekular weiterreagiert, ungefähr konstant ist. Man hat also eine bimolekulare Reaktion ($Cl_2O - X \rightarrow \dots$), bei der die Konzentration des einen Reaktionspartners konstant ist und findet infolgedessen monomolekulare Konstanten. Die Konstanten sind aber nicht unabhängig vom Anfangsdruck des Cl_2O , sondern steigen proportional mit ihm. Fast ebenso stark steigt auch die am Ende der Reaktion explodierte Gasmenge. Da die explodierte Gasmenge nun gleich oder proportional der Zwischenproduktkonzentration sein muss, findet die Abhängigkeit der monomolekularen Konstanten vom Anfangsdruck so eine plausible Erklärung.

Dass sich beim Chlormonoxydzerfall tatsächlich ein Zwischenprodukt bildet, das mit dem Cl_2O weiterreagiert, konnte durch folgenden Versuch gezeigt werden. Bei $140^\circ C$ wurden 159 mm Cl_2O in das Reaktionsgefäss eingelassen. Einige Minuten vor der Explosion wurde dann frisches Cl_2O zugegeben. Die Explosion wurde durch den Zusatz des frischen Gases aufgehoben und das frische Cl_2O zerfiel gleich mit sehr viel grösserer Geschwindigkeit als zuvor. Nachdem schliesslich nun wieder fast alles Cl_2O zerfallen war, trat die Explosion ein. Die Induktionsperiode ist noch nicht ganz verschwunden, aber doch sehr stark verkürzt. Die Geschwindigkeitskonstante ist im Mittel um 50 % grösser, als in dem ersten Teil der Reaktion.

Dass das Zwischenprodukt bei der Explosion zerfällt, zeigen die Versuche 49 und 50. Es wurden bei 140° 140 mm Cl_2O eingelassen. Nach der Explosion wurde frisches Cl_2O zugegeben. Die Induktionsperiode ist jetzt wieder da und beide Versuche sind völlig identisch.

Die Zusatzgase Chlor, Sauerstoff, Stickstoff, Luft haben keinen Einfluss.

Versuch 51. 140° C. 159.2 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$	t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$
0	—	—	—	+ etwa 160 mm frisches Cl_2O			
6	5.5	0.92	—	43 $\frac{1}{4}$	73.9	—	—
9	10.8	1.77	—	45	84.4	6.00	—
12	17.2	2.13	—	48	99.1	4.90	2.48
15	24.5	2.43	—	51	113.5	4.8	2.96
18	33.6	3.03	—	54	126.3	4.27	3.29
21	41.8	2.73	1.97	57	135.0	3.20	3.20
24	48.7	2.30	1.93	60	142.5	2.20	2.87
27	55.5	2.27	2.25	63	148.5	2.00	3.51
30	61.0	1.83	2.20	66	152.0	1.17	2.88
33	65.0	1.33	1.93	69	158.0	2.17	Expl.
36	68.8	1.27	2.25				
39	71.6	0.93	2.08				
42	73.3	0.57	~				
Mittel: 2.09				Mittel: 3.03			

Versuch 49.

140° C. 140.6 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$
0	—	—	—
6	4.2	0.70	—
9	8.1	1.30	—
12	13.0	1.63	—
15	18.1	1.70	—
18	24.3	2.07	—
21	31.0	2.23	—
24	36.9	1.97	1.59
27	43.2	2.10	1.95
30	48.9	1.90	2.07
33	52.7	1.27	1.63
36	56.6	1.30	1.97
39	59.1	0.83	1.49
42	62.0	0.97	2.11
45	64.1	0.70	1.89
50	70.3	2.07	Expl.

Mittel: 1.84

Versuch 50.

140° C. Restgas von Versuch 49
+ 137.2 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$
0	—	—	—
6	6.0	1.00	—
9	10.8	1.60	—
12	16.0	1.73	—
15	22.5	2.17	—
18	28.8	2.10	1.49
21	35.3	2.17	1.73
24	41.2	1.97	1.81
27	45.6	1.47	1.56
30	49.7	1.37	1.65
33	53.6	1.30	1.87
36	56.6	1.00	1.69
39	59.1	0.83	1.67
42	60.9	0.60	1.43
48	63.6	0.46	1.35
53	68.6	0.83	Expl.

Mittel: 1.63

Es wurden nun noch einige Versuche gemacht, bei denen das Gasgemisch nach Überwindung der Induktionsperiode für einige Stunden auf 0° abgekühlt und dann wieder auf Versuchstemperatur gebracht wurde. Bei 0° fand überhaupt keine Reaktion statt und nach der Erwärmung ging die Reaktion mit der vollen Geschwindigkeit weiter. Es ist das ein Beweis dafür, dass das Zwischenprodukt bei 0° längere Zeit lebensfähig ist.

Versuch 37.

130° C. 214·8 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
10	6·2	0·62	—
20	21·7	1·55	—
30	45·2	2·35	—
40	67·8	2·26	45·16
50	83·8	1·60	51·77

Das 130°-Bad wurde durch ein 0°-Bad ersetzt. Das Reaktionsgemisch blieb 2 Stunden lang bei 0°. Eine Druckänderung wurde nicht beobachtet.

60	92·3	0·85	44·66
70	99·7	0·74	67·36
75	101·4	0·34	49·88
78	107·1	1·14	Expl.

Mittel: 51·8

Versuch 38.

130° C. 201·8 mm Cl_2O .

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	18·5	0·93	—
30	40·1	2·16	—
40	61·8	2·17	—
45	70·1	1·66	47·4
50	77·2	1·42	52·3

Nach 51 Minuten wurde das 130°-Bad durch ein Eisbad ersetzt. Das Reaktionsgemisch blieb dort 3½ Stunden.

59	86·1	0·99	52·2
64	90·9	0·96	78·1
69	91·5	0·11	12·4
74	94·9	0·69	89·0
84	100·9	0·60	Expl.

Mittel: 55·5

Um zu sehen, ob in Analogie zum ClO_2 auch beim Cl_2O -Zerfall bei Zusatz von Kohlenoxyd im Anschluss an die Explosion eine Kohlensäurebildung auftritt, wurden nun noch einige Versuche mit CO -Zusatz ausgeführt. Es zeigte sich jedoch, dass CO keinen Einfluss hat, und dass sich auch keine Kohlensäure bildet.

Es soll nun versucht werden, auf Grund der vorliegenden Experimente und einiger Analogien zum Chlordioxydzerfall ein Reaktionsschema zu diskutieren, das den Cl_2O -Zerfall formal zu erklären vermag.

Um über die energetischen Beziehungen bei den möglichen Primär- und Teilreaktionen etwas aussagen zu können, ist es wichtig die Bildungswärme des ClO zu kennen. BODENSTEIN und SCHUMACHER¹⁾ haben bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Chlor und Ozon einen unteren Grenzwert



abgeleitet, worin b die Wärmetönung der Reaktion



ist. Einen zweiten Wert haben SCHUMACHER und WAGNER²⁾ bei der Berechnung des photochemischen Chlormonoxydzerfalls abgeleitet. Sie geben an:



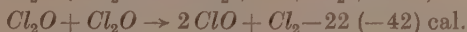
¹⁾ M. BODENSTEIN, E. PADELT und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. (B) 5, 227 1929. ²⁾ H.-J. SCHUMACHER und C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) 5, 203. 1929.

worin Q die Wärmetönung der Reaktion



ist. Zwei weitere Werte wurden von GOODEVE und WALLACE¹⁾ aus den Spektren des Cl_2O und ClO_2 abgeleitet. Sie finden aus dem Spektrum des ClO_2 34.4 cal und 39.8 ± 6.5 cal beim Cl_2O . Aus den reaktionskinetischen Überlegungen folgt also ein Wert von etwa 50 cal, aus den Spektren ein um etwa 10 cal kleinerer. Für die folgenden Überlegungen soll mit 50 und 40 gerechnet werden (die Werte für 40 sind eingeklammert).

Von allen denkbaren Primärreaktionen sind aus energetischen Gründen nur die beiden folgenden wahrscheinlich:



Anschliessend wären dann folgende Reaktionen möglich:

- | | | |
|-----|----|---|
| I. | 1. | $Cl_2O + Cl_2O \rightarrow ClO_2 + Cl + Cl_2 + 2 \text{ cal,}$ |
| | 2. | $Cl + Cl_2O \rightarrow ClO + Cl_2 + 18 (8) \text{ cal,}$ |
| | 3. | $ClO + Cl_2O \rightarrow ClO_2 + Cl_2 + 40 (30) \text{ cal,}$ |
| | 4. | $ClO_2 \xrightarrow{\text{(Wand)}} ClO + O - 70 (-80) \text{ cal,}$ |
| | 5. | $ClO_2 \rightarrow Cl + O_2 - 6 \text{ cal,}$ |
| | 6. | $Cl_2O + O \rightarrow 2 ClO + 10 (-10) \text{ cal;}$ |
| | 7. | $ClO + ClO \rightarrow Cl_2 + O_2 + 100 (+80) \text{ cal.}$ |
| II. | 1. | $Cl_2O + Cl_2O \rightarrow 2 ClO_2 + Cl_2 - 22 (-42) \text{ cal,}$ |
| | 2. | $ClO + Cl_2O \rightarrow ClO_2 + Cl_2 + 40 (+30) \text{ cal}$ |
- usw. wie oben.

Von beiden Reaktionsschemen ist das erste das wahrscheinlichere, da hier die Primärreaktion schwach exotherm ist, während im zweiten Falle wenigstens die gesamte negative Bildungswärme von 22 (–42) cal in Form von Aktivierungswärme zugeführt werden musste. Die Aktivierungswärme der Gesamtreaktion berechnet sich aus dem Temperaturkoeffizienten zu 25 bis 30 cal. Es wäre immerhin möglich, dass auch diese Reaktion als langsam laufende Primärreaktion auftritt.

Dass sich beim photochemischen als auch beim thermischen Zerfall Spuren von ClO_2 bilden, konnten schon BODENSTEIN und KISTIAKOWSKY²⁾ auf spektroskopischem Wege nachweisen. Im frischen Chlormonoxydgas fanden sie keine ClO_2 -Banden. Wurde das Cl_2O jedoch belichtet oder längere Zeit stehen gelassen, so traten sie recht

¹⁾ C. F. GOODEVE und J. J. WALLACE, Trans. Farad. Soc. **108**, 258. 1930.

²⁾ M. BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. **116**, 372. 1925.

deutlich heraus. Auch R. G. DICKINSON und E. P. JEFFREYS¹⁾ konnten zeigen, dass beim photochemischen Chlormonoxydzerfall in Tetrachlorkohlenstofflösung analytisch nachweisbare Mengen von ClO_2 entstehen.

Dass die Reaktion $2. Cl - Cl_2O \rightarrow ClO - Cl_2$ recht wahrscheinlich ist, konnten SCHUMACHER und WAGNER²⁾ beim photochemischen Chlormonoxydzerfall zeigen. Um jedoch eine längere Reaktionskette zu erhalten, muss man nun noch annehmen, dass entweder das ClO_2 oder das ClO mit dem Cl_2O weiterreagieren können. Dass eine Reaktion zwischen ClO_2 und Cl_2O , etwa in der Form



oder



eintritt, ist recht unwahrscheinlich, da Beobachtungen beim Chlordioxydzerfall dagegen sprechen. Beim thermischen ClO_2 -Zerfall wurden Versuche mit Cl_2O -Zusatz gemacht und gefunden, dass bei Temperaturen, bei denen das Cl_2O allein noch sehr beständig ist, bereits ein lebhafter Zerfall eintritt. Es zerfällt das Cl_2O und das ClO_2 . Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist aber sehr viel kleiner als beim reinen ClO_2 . Cl_2O hemmt also den ClO_2 -Zerfall. Würde das Cl_2O eine direkte Reaktion mit dem ClO_2 eingehen, so müsste man eine Erhöhung der Gesamtgeschwindigkeit haben. Es ist nun aber sicher so, dass irgendein beim ClO_2 -Zerfall auftretendes Zwischenprodukt, das sonst mit dem ClO_2 weiterreagiert, jetzt auch noch mit dem Cl_2O reagieren kann. Etwa



oder



Das dabei entstehende ClO_2 muss dann erst wieder an die Wand diffundieren und, wie bei SCHUMACHER und STIEGER gezeigt wurde, in einer langsam laufenden Reaktion $ClO + O$ liefern. Es würde so die starke Hemmung des ClO_2 -Zerfalls und der Eigenzerfall des Cl_2O erklärlich. Da das reine ClO_2 oberhalb 50° sehr schnell oder explosionsartig zerfällt, ist es klar, dass bei unseren Versuchen bei 100° bis 140° ein kleiner Zusatz von ClO_2 die Reduktionsperiode aufhebt oder wesentlich verkürzt. Ob der ClO_2 -Zerfall in $ClO + O$ oder $Cl + O_2$ geht, ist für unsere Reaktion gleichgültig. Man hat immer genügend

¹⁾ R. G. DICKINSON und E. P. JEFFREYS, J. Am. chem. Soc. **52**, 4288. 1930.

²⁾ H.-J. SCHUMACHER und C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 203. 1929.

Möglichkeiten für die Ausbildung einer Reaktionskette. Ob die Reaktion 6. $Cl_2O + O \rightarrow 2ClO + 10 \text{ cal}$ geht, lässt sich nicht ohne weiteres sagen. Da Sauerstoffatome und Ozon in vielen Fällen ähnlich reagieren, wurde das Reaktionsgefäß mit einem Gemisch von O_3 und Cl_2O gefüllt bei einer Temperatur (45°), bei der sowohl O_3 als auch Cl_2O allein noch beständig sind. Das Gemisch zeigte jedoch eine Reaktion. Es zerfiel das Cl_2O und das O_3 . Ob jedoch eine direkte Reaktion zwischen O_3 und Cl_2O stattfindet, lässt sich schwer sagen, denn wenn das Cl_2O nicht ganz Cl_2 -frei ist, tritt eine Reaktion zwischen Cl_2 und O_3 ein, die ClO produziert. Das so gebildete ClO könnte dann wieder mit dem Cl_2O reagieren. Wenn die Reaktion 6. $Cl_2O + O \rightarrow 2ClO$ aber gut geht, ist hier eine Möglichkeit der Kettenverzweigung gegeben; denn ein O -Atom liefert $2ClO$ und diese wieder $2ClO_2$ und $2O$ usw. Man könnte sich so die Explosionen des Cl_2O oberhalb 160° gut erklären. Abgebrochen wird die Kette durch Reaktion 7. $ClO + ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$. Reaktion 1, die von allen die langsamste ist, produziert ClO oder ClO_2 . Das ClO_2 zerfällt bei den gegebenen Temperaturen sehr schnell und liefert $ClO + O$. Die ClO -Konzentration steigt im Laufe der Zeit langsam an und ist nach Überwindung der Induktionsperiode ungefähr konstant. Die Reaktion des Cl_2O mit der konstanten ClO -Konzentration ergibt dann die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten. Es ist aber auch klar, dass die ClO -Konzentration vom Cl_2O -Anfangsdruck abhängig sein muss, und das zeigt ja auch die Abhängigkeit der Konstanten vom Anfangsdruck. Die monomolekularen Konstanten bei 140° zeigen einen starken Anstieg. Hier ist also die Konzentration des ClO nicht mehr konstant, sondern steigt langsam an und bedingt so den Anstieg der Konstanten.

Die Explosionen am Ende der Reaktion sind dann möglicherweise auf folgende Weise zu erklären. Solange noch grössere Mengen Chlormonoxyd vorhanden sind, reagiert das Zwischenprodukt (ClO) mit dem Cl_2O . Im Laufe der Kette wird das ClO immer wieder produziert und verschwindet nur durch die relativ selten eintretende Reaktion $ClO + ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$. Wird die Cl_2O -Konzentration jedoch klein, so findet die Reaktion $Cl_2O + ClO$ immer seltener statt und die Reaktion $ClO + ClO$ wird häufiger. Die Reaktion $ClO + ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$ produziert nun etwa 100 cal und es ist durchaus möglich, dass die beiden Reaktionsprodukte im angeregten Zustand mit dem Cl_2O irgendwie weiterreagieren und durch Kettenverzweigung eine Explosion herbeiführen. Etwas Näheres lässt sich hierüber nicht sagen, da man ja

weder die absolute Konzentration des Zwischenprodukts noch ihre Änderung kennt. Es sind jedoch Messungen im Gange auf spektroskopischem Wege zu untersuchen, ob sich neben ClO_2 noch ein anderes Zwischenprodukt bildet und die Konzentrationsänderung im Laufe der Reaktion zu bestimmen.

Zusammenfassung.

Der thermische Chlormonoxydzerfall wurde in dem Temperaturgebiet von 100° bis 140° C untersucht. Es zeigte sich, dass er nicht eine einfache bimolekulare Reaktion, sondern eine recht komplizierte Kettenreaktion ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nach Überwindung der Induktionsperiode in dem Temperaturgebiet von 100° bis 130° C durch die Gleichung

$$-\frac{d[Cl_2O]}{dt} = k \cdot [Cl_2O]$$

und bei 140° durch

$$-\frac{d[Cl_2O]}{dt} = k \cdot [Cl_2O]^{0.75}$$

beschreiben. Die Konstanten sind proportional dem Anfangsdruck des Cl_2O .

Am Ende der Reaktion werden regelmässig Explosionen beobachtet.

Es wird ein Reaktionsschema diskutiert, das die experimentellen Ergebnisse formal zu erklären vermag.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. MAX BODENSTEIN, sind wir für die Überlassung der Institutsmittel zu grossem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankt der eine von uns für Gewährung eines Forschungsstipendiums.

New York, Department of Chemistry, Columbia University.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Vergleich der Kristallstrukturen einer Additions- und einer Substitutionsverbindung.

Von

Eduard Hertel und Kurt Schneider.

(Aus der physikal.-chem. Abteilung des Chem. Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

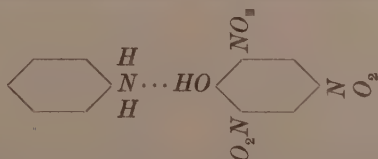
(Eingegangen am 12. 1. 31.)

Die Kristallstrukturen von Anilinpikrat und 2,4,6-Trinitrodiphenylamin wurden röntgenographisch untersucht und vergleichend diskutiert.

Die Amine sind durch den negativen Charakter der Amidogruppe zu mancherlei Reaktionen mit Phenolderivaten befähigt. Diese Reaktionen können in zwei grosse Gruppen eingeteilt werden, solche die zur Bildung von Additionsprodukten führen, und solche, bei denen Substitutionsprodukte entstehen¹⁾. Bei den Additionsreaktionen nimmt das Amidostickstoffatom des Amins ein Proton oder eine Alkylgruppe auf, bei den Substitutionsreaktionen tauscht es ein Wasserstoffatom (eventuell eine Alkylgruppe) gegen einen Teil des Reaktionspartners aus. Da nicht zu erwarten ist, dass bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf Polynitrophenolderivate — gleichgültig ob Addition oder Substitution stattfindet — eine erhebliche Änderung des benzoiden Kerns des Amins und des nitroiden Teils der anderen Komponente eintritt, erscheint es möglich, dass entsprechende Additions- und Substitutionsprodukte aus aromatischen Aminen und Polynitrophenolderivaten vergleichbare Kristallstrukturen besitzen.

Unsere Annahme wurde durch die Ergebnisse einer röntgenographischen Untersuchung von Anilinpikrat (Additionsprodukt) und Trinitrodiphenylamin (Substitutionsprodukt) bestätigt. Wir geben zunächst die Strukturanalyse der beiden Körper und wollen dann die Ergebnisse vergleichen und den strukturellen Aufbau kurz diskutieren:

Strukturanalyse des Anilinpikrats.



¹⁾ Vgl. E. HERTEL und K. SCHNEIDER, Z. physikal. Ch. (A) 151, 413. 1930.

Das Additionsprodukt kann leicht durch Zusammengeben von Lösungen äquimolekularer Mengen Pikrinsäure und Anilin erhalten werden. Aus Aceton kristallisiert es in derben, durchsichtigen, gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 165° , die dem monoklinen System angehören. An ihnen sind immer folgende Wachstumsflächen ausgebildet: $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$, $(0\ 1\ 1)$. Goniometrisch wurden einige Normalenwinkel mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 5'$ gemessen:

$$(1\ 0\ 0) : (0\ 0\ 1) = 93^\circ$$

$$(0\ 0\ 1) : (0\ 1\ 1) = 64^\circ 40'$$

$$(0\ 1\ 1) : (0\ 1\ \bar{1}) = 50^\circ 40'.$$

Die Dichte ergab sich nach der Schwebemethode zu 1.394. Die Abmessungen des Elementarkörpers wurden mit Hilfe von Schichtliniendiagrammen nach POLANYI ermittelt:

$$J_a = 13.2\ \text{\AA}, J_b = 7.4\ \text{\AA}, J_c = 15.2\ \text{\AA}, \beta = 93^\circ.$$

Die Zahl der Formelgewichte $C_{12}H_{10}O_7N_4$ im Elementarkörper ist nach der BRAGGSchen Beziehung

$$Z = \frac{13.2 \cdot 7.4 \cdot 15.2 \cdot 0.998 \cdot 1.394}{1.65 \cdot 322} = 3.9 \sim 4.$$

Die Indizierung der WEISSENBERG-Diagramme mit den kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen geschah mit Hilfe der quadratischen Form für das monokline Translationsgitter, sie nimmt beim Einsetzen der speziellen Zahlenwerte für a , b , c und β die Gestalt an:

$$\sin^2 \vartheta = 0.0034h^2 + 0.0108k^2 + 0.00256l^2 + 0.0003hl.$$

Die Übereinstimmung der aus den Films ermittelten und den aus der quadratischen Form berechneten Werten für $\sin \vartheta$ war durchweg befriedigend. In den Diagrammen der Äquatoren finden sich die goniometrisch gemessenen Winkel wieder. Aus dem vollständigen Register aller auftretenden Interferenzen ergeben sich folgende systematische Auslöschungen:

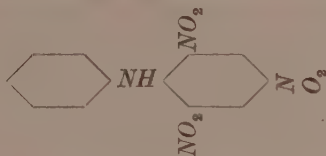
$0\ k\ 0$ löscht aus, wenn k ungerade ist,

$h\ 0\ l$ löscht aus, wenn l ungerade ist.

Die Konstitution des Moleküls lässt keinen Zweifel darüber, dass sich streuende Atome in allgemeinsten Lage befinden, so dass die Auslöschungen durch die Raumgruppe bedingt sind. Die einzige Raumgruppe, die die gefundenen Auslöschungen verlangt, ist C_{2h}^5 . Diese Raumgruppe verlangt zwei Symmetriehauptgruppen mit der Eigen-

symmetrie C_i . Da der Elementarkörper vier Moleküle enthält, die einzeln kein Symmetriezentrum besitzen können, müssen im Kristallgitter je zwei zu einem Gebilde C_i zusammengelagert sein.

Strukturanalyse des 2,4,6-Trinitrodiphenylamins.



Die Verbindung wird erhalten durch Umsatz von Anilin mit Trinitroanisol in Chloroform- oder Alkohollösung. Sie kristallisiert in scharlachroten Nadeln vom Schmelzpunkt 179° . Sehr schöne, flächenreiche Kristalle wurden aus Äthylacetat gezüchtet. Das spez. Gewicht wurde nach der Schwebemethode zu 1.54 bestimmt.

Die Kristalle gehören dem monoklinen System an und weisen immer die Wachstumsflächen $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$ und $(2\ 1\ 0)$ auf. Am Reflexionsgoniometer wurden folgende Winkel gemessen:

$$(1\ 0\ 0) : (0\ 0\ 1) = 107^\circ$$

$$(1\ 0\ 0) : (2\ 1\ 0) = 53^\circ 21'$$

$$(2\ 1\ 0) : (\bar{2}\ 1\ 0) = 73^\circ 18'.$$

Als Hauptidentitätsperioden in Richtung der drei kristallographischen Achsen ergaben sich die Werte:

$$J_a = 22.0\ \text{\AA}, J_b = 7.8\ \text{\AA}, J_c = 16.2\ \text{\AA}, \beta = 107^\circ.$$

Der Elementarkörper enthält acht Formelgewichte $C_{12}H_8O_6N_4$. Die quadratische Form

$$\sin^2\theta = 0.00134h^2 + 0.00975k^2 + 0.00247l^2 + 0.00106hl$$

diente zur Indizierung der Diagramme, auf denen die Interferenzen folgende systematische Auslöschungen zeigen:

$0\ k\ 0$ löscht aus, wenn k ungerade ist,

$h\ 0\ l$ löscht aus, wenn h oder l ungerade ist,

$h\ k\ 0$ löscht aus, wenn h ungerade ist.

Auch hier ist auf die Raumgruppe C_{2h}^5 zu schliessen. Sie bedingt die Auslöschungen:

$0\ k\ 0$ löscht aus, wenn k ungerade ist,

$h\ 0\ l$ löscht aus, wenn l ungerade ist.

Die Auslöschungen:

$h\ 0\ l$ löscht aus, wenn h ungerade ist,

$h\ k\ 0$ löscht aus, wenn h ungerade ist,

erklären wir uns durch spezielle Anordnung der Moleküle. Die Raumgruppe C_{2h}^5 verlangt zwei Symmetriehauptgruppen von der Eigensymmetrie C_i . Da sich im vorliegenden Elementarkörper acht Moleküle befinden, müssen je vier zu einem Gebilde C_i zusammengeschlossen sein. Durch die spezielle Anordnung der Moleküle bei dieser Zusammenlagerung können die gefundenen Auslöschungen bedingt werden. Dies sei an der schematischen Figur kurz erläutert.

Im monoklinen System kann die Achse $[1\ 0\ 0]$ keine Helicodigyre sein. Es ist jedoch möglich, dass Moleküle in der Richtung $[1\ 0\ 0]$ in zweizähligem Rhythmus in nicht identischer Lage einander folgen. Durch die Bezeichnung NO_2 und \bar{NO}_2 soll angedeutet werden, dass die Nitrogruppen der Moleküle I und II in bezug auf ihre Lage in Richtung $[0\ 1\ 0]$ nicht identisch bezüglich der Translation $\frac{J_a}{2}$ parallel $[1\ 0\ 0]$ sein mögen. Erst Molekül $I_{\bar{}}$ sei translatorisch identisch mit I. Durch die Inversion der Moleküle I und II ergibt sich die Lage der Moleküle III und IV, durch ihre Translation parallel $[0\ 0\ 1]$ die Lage der Moleküle I_c und II_c . Durch Wiederholung dieser Operationen entsteht das Molekülnetzgitter, dessen Projektion auf $(0\ 1\ 0)$ die Figur schematisch im Ausschnitt darstellt. Zum dreidimensionalen Raumgitter gelangt man durch die Symmetrioperation der Schraubung an einer Helicodigyre parallel $[0\ 1\ 0]$ oder durch Gleitspiegelung an einer Ebene parallel $(0\ 1\ 0)$ mit der Gleitungs Komponente $\frac{c}{2}$. Sind die Projektionen von I und II auf die Basisebene $(0\ 1\ 0)$ translatorisch identisch, so finden die nicht durch die Raumgruppe bedingten Auslöschungen eine zwanglose Erklärung.

Wählt man als Koordinatenanfangspunkt den Schnittpunkt einer Gleitspiegelebene parallel $(0\ 1\ 0)$ mit einer Helicodigyre parallel $[0\ 1\ 0]$, so ist die Lage der Symmetriezentren:

$$\begin{matrix} 1 & 1 & 0, & 1 & 3 & 0, & 1 & 1 & 1, & 1 & 3 & 1, & 3 & 1 & 0, & 3 & 3 & 0, & 3 & 1 & 1, & 3 & 3 & 1 \\ 4 & 4 & 0, & 4 & 4 & 0, & 4 & 4 & 2, & 4 & 4 & 2, & 4 & 4 & 0, & 4 & 4 & 0, & 4 & 4 & 2, & 4 & 4 & 2. \end{matrix}$$

Die Lage der Molekülschwerpunkte und der Richtungen in den Molekülen, bezogen auf das Koordinatensystem, kann nicht streng angegeben werden. Wir glauben jedoch in Analogie zu den Befunden an der Molekülverbindung Anthracen—Trinitrobenzol¹⁾ annehmen zu

¹⁾ E. HERTEL und G. H. RÖMER, Z. physikal. Ch. (B) 11, 77. 1930.

dürfen, dass die Schraubung parallel $[0\ 1\ 0]$ in Richtung $[0\ 1\ 0]$ die Moleküle in der Weise aufeinander folgen lässt, dass der benzoider Teil eines Moleküls nach beiden Seiten in Richtung $[0\ 1\ 0]$ von den nitroden, der nitroide Teil entsprechend von den benzoiden Teilen der beiden Nachbarmoleküle umgeben ist.

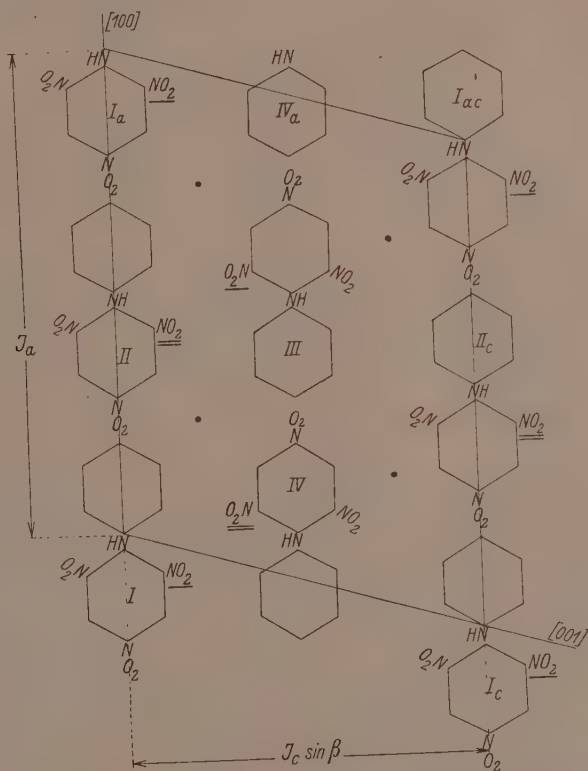


Fig. 1. Schematische Projektion des Molekülnetzgitters von Trinitrodiphenylamin auf die Basis (0 1 0). • Bedeutet Symmetriezentrum.

Vergleich der beiden Strukturen.

Dem Vergleich der Kristallstrukturen der beiden Körper sei folgende Tabelle zugrunde gelegt. In ihr findet man für J_a bei Trinitrodiphenylamin die Angabe $2 \cdot 11$ statt 22 \AA . Zu dieser Zerlegung ist man berechtigt wegen der speziellen Anordnung der Moleküle, die

oben diskutiert wurde. Die dritte Kolonne gibt den Abstand identischer Molekülketten senkrecht zur Richtung $[1\ 0\ 0]$ an.

	J_a	J_b	$J_c \cdot \sin \beta$
Anilinpikrat.	13.2	7.4	15.2
Trinitrodiphenylamin . . .	2.11.0	7.8	15.2
Unterschied in Å	2.2	0.4	0.3
Unterschied in Prozent. .	18	5.3	2

Aus der Tabelle geht hervor, dass die beiden Körper, die der gleichen Raumgruppe C_{2h}^5 angehören, in bezug auf zwei Hauptidentitätsperioden (J_b und $J_c \cdot \sin \beta$) nahezu übereinstimmen. Sehen wir die Richtung $[1\ 0\ 0]$, in der sich die Identitätsperioden — abgesehen von dem Faktor 2 — um den Betrag 2.2 Å (18 %) unterscheiden, als diejenige an, in die die Längsrichtung der Moleküle fällt. so kann die Differenz leicht erklärt werden als die Raumbeanspruchung, die dem Molekül Wasser zuzuerteilen ist, um das sich Additions- und Substitutionsprodukt unterscheiden. J_b sehen wir in Analogie zu mehreren früher studierten Fällen als Entfernung identisch gelagerter Ringebenen an.

Zusammenfassung.

Die vergleichende Untersuchung eines Additionsprodukts (Anilinpikrat) und des entsprechenden Substitutionsprodukts (Trinitrodiphenylamin) ergab weitgehende Analogie im strukturellen Feinbau ihrer Kristalle. Diese stimmen in bezug auf die Raumgruppe und zwei Hauptidentitätsperioden miteinander überein. Der Unterschied in der dritten Identitätsperiode kann durch spezielle Lagerung der Moleküle in dieser Richtung und die Raumbeanspruchung des Moleküls Wasser gedeutet werden, um das sich Additions- und Substitutionsprodukt unterscheiden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir unseren herzlichsten Dank aus für die Beschaffung von Röhrenmaterial und die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (K. SCHNEIDER). Herrn Prof. v. ANTROPOFF danken wir für die Überlassung der Arbeitsmöglichkeit in seiner Abteilung.

Der thermische Zerfall des Nitrylchlorids.

Eine homogene Gasreaktion erster Ordnung.

Von

Hans-Joachim Schumacher und Gerhard Sprenger.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. I. 31.)

Der thermische Zerfall des NO_2Cl wird untersucht. Er verläuft monomolekular und ist bei einem Druck von 10 Atm. noch druckabhängig. Es wird insbesondere der Einfluss von Fremdgasen auf die Reaktion untersucht.

Einleitung.

Über den thermischen Zerfall des Nitrylchlorids ist schon vor längerer Zeit kurz berichtet worden¹⁾. Die ausführliche Wiedergabe der damaligen Untersuchungen, desgleichen eine Anzahl weiterer Versuche, deren Veröffentlichung aus äusseren Gründen verzögert wurde, soll im folgenden nachgeholt werden.

Es ist eine ganze Reihe von Verbindungen bekannt, die in homogener Gasreaktion nach der ersten Ordnung zerfallen²⁾. Diese Verbindungen sind aber meist von komplizierter Zusammensetzung, so dass es uns lohnend erschien, den Zerfall einer so einfach gebauten Molekel, wie den des NO_2Cl , genauer zu untersuchen.

Was die Theorie der monomolekularen Reaktionen angeht, so ist man in der Lage, den allgemeinen Verlauf einer solchen Reaktion formelmässig darstellen zu können³⁾. Auch bestehen über die zum Zerfall führenden Elementarprozesse plausible Vorstellungen⁴⁾. Schwierigkeiten macht jedoch immer noch die quantitative Darstellung des Gesamtverlaufs einer solchen Reaktion und der Einfluss von Fremdgasen auf die Zerfallsgeschwindigkeit. Die folgenden Ausführungen sollen einen experimentellen Beitrag zu diesen Fragen bilden.

1) H.-J. SCHUMACHER und G. SPRENGER, Z. Elektrochem. **35**, 653. 1929.

2) Eine recht vollzählige Zusammenstellung findet sich bei ROGINSKY und ROSENKEWITSCH (Z. physikal. Ch. (B) **10**, 47. 1930). 3) O. K. RICE und RAMSPERGER, J. Am. chem. Soc. **49**, 1617. 1928. **50**, 617. 1928. L. ST. KASSEL, J. physical Chem. **32**, 225, 1065. 1928. 4) M. POLANYI und E. WIGNER, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 439. 1929. LANGER, Physic. Rev. **33**, 290. 1929. BOURGIN, Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 357. 1929. ROGINSKY und ROSENKEWITSCH, loc. cit.

Die Apparatur.

Da die verwendeten Gase, Stickoxyde, Chlor, Nitrosylchlorid, Ozon und schliesslich auch das Nitrylchlorid Hahnfett angreifen, wurden in der Apparatur statt Glashähnen Metallventile verwendet. Benutzt wurden zum Teil Messingmembranventile nach BODENSTEIN und daneben auch einige der von F. SIMON angegebenen Metallschlauchventile. Die Anordnung war so, dass die Gase von ihrer Entstehung bis zu ihrer Verwendung mit Hahnfett nicht in Berührung kamen.

Zur Verfolgung der Reaktion, die unter Molzahländerung von 2 auf 3 vor sich geht, wurde die Druckmessung bei konstantem Volumen verwendet. Das Reaktionsgefäss *R* stand durch Kapillarleitungen über einen Quarzglasschliff mit einem Quarzspiralanometer, das als Nullinstrument diente, in Verbindung. Der Druck konnte an einem Quecksilbermanometer, bei kleineren Drucken an einem Bromnaphthalinmanometer abgelesen werden. Das Reaktionsgefäss stand über dem Ventil *V*₈ mit den übrigen Apparaturteilen in Verbindung.

Der Flüssigkeitsthermostat war wegen der über 100° C liegenden Reaktionstemperatur mit Hartparaffin beschickt. Er konnte durch elektrische Heizung und Rührung und mit Hilfe eines ein Relais betätigenden Thermoregulators auf einer bis auf $2/10^{\circ}$ konstanten Temperatur gehalten werden.

Zur Evakuierung der einzelnen Apparaturteile diente eine Diffusions- und eine Ölpumpe. Vom Ventil *V*₂ führte die Pumpleitung gegabelt über je einen Natronkalkabsorber einmal zur Ölpumpe, um die grösste Menge der Gase erst abzupumpen. War ein Druck von etwa 3 mm Hg erreicht, so wurde auf die Diffusionspumpe umgestellt und auf Hochvakuum unter Zwischenschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Quecksilberfalle evakuiert.

Die verwendeten Gase.

In früheren Mitteilungen ist schon über die Darstellung des Nitrylchlorids¹⁾ berichtet worden. An Hand der Fig. 1 soll hier nur kurz die Darstellungsanordnung beschrieben werden.

Das Nitrylchlorid entsteht durch Oxydation von Nitrosylchlorid mit Ozon in der Gasphase. Das Nitrosylchlorid wurde aus Stickoxyd und Chlor dargestellt. Für Versuche mit Zusatzgasen wurde ausserdem noch *NO*₂, *N*₂, *H*₂, *O*₂ und *CO* benötigt.

¹⁾ H. J. SCHUMACHER und G. SPRENGER, Z. Elektrochem. 35, 653. 1929. Z. anorg. Ch. 182, 140. 1929.

Nitrosylchlorid: Stickoxyd zur Darstellung des Nitrosylchlorids wurde in einem Gasentwickler aus einer Lösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure durch Eintropfen von Quecksilber dargestellt. Nach Passieren von zwei P_2O_5 -Röhren gelangte es über Ventil V_3 und V_4 in das Gefäß F_1 , das in einer Ausfrierfalle bei -80° kondensiertes Chlor enthält. Unter Bildung von $NOCl$ sättigte sich dieses unter Rotfärbung mit NO . Nach einiger Zeit wurde dann das überschüssige NO vom gebildeten $NOCl$ abgepumpt, wobei die Falle auf -115° abgekühlt wurde. Das Chlor war einer Bombe entnommen und musste erst mehrere Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure durchstreichen, ehe es in F_1 kondensiert wurde.

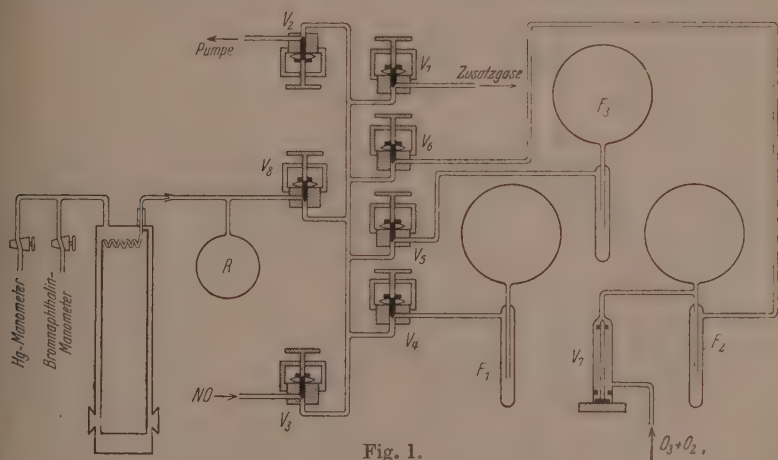


Fig. 1.

Ozon: Durch Palladiumasbest von Wasserstoff, durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd von Wasser befreiter Sauerstoff, der elektrolytisch aus wässriger Kalilauge gewonnen war, wurde in drei Siemens-Röhren ozonisiert. Über V_7 gelangte dieses Ozon-Sauerstoffgemisch nach F_2 und wurde hier in flüssiger Luft kondensiert und durch Abpumpen vom Sauerstoff befreit.

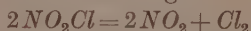
Nitrylchlorid: Zur Darstellung des NO_2Cl wurde die 2 Liter grosse Kugel F_3 über V_4 und V_5 mit etwa 100 bis 200 mm Nitrosylchlorid gefüllt. Nach dem Abpumpen des in den Rohrleitungen zwischen den Ventilen verbliebenen $NOCl$ -Restes wurde dann über V_6 solange aus F_2 Ozon nach F_3 verdampft, bis die gelbbraune Farbe des $NOCl$ vollkommen verschwunden war. In der Falle von F_3 wurde

das so gebildete NO_2Cl schliesslich bei -115° kondensiert und der aus dem Ozon gebildete Sauerstoff und eventuell überschüssiges Ozon weggepumpt. Zurück blieb ein wasserhelles Kondensat von NO_2Cl , das dann nach Bedarf in das Reaktionsgefäss R überführt werden konnte. Unterhalb von -50° kondensiert ist das NO_2Cl beliebig lange haltbar; es wurde daher unter Kohlensäurekühlung in F_3 aufbewahrt.

Zusatzgase: Zum Einlass und Aufbewahren von Zusatzgasen dienten weitere Gefässe, die über V_1 mit der übrigen Apparatur in Verbindung standen. Cl_2 , CO_2 , CO und H_2 wurden aus den Bomben entnommen und wie das Cl_2 oben gereinigt. Sauerstoff wurde aus der Ozonleitung entnommen. NO_2 gewannen wir durch Oxydation von NO mit überschüssigem Sauerstoff, der dann unter Ausfrieren des N_2O_4 bei -80° weggepumpt wurde.

Die Versuche.

Die Ausführung der Versuche geschah so, dass in das auf Versuchstemperatur befindliche evakuierte Reaktionsgefäss die gewünschte Nitrylchloridmenge durch Ventil V_8 hereingelassen und dann möglichst rasch der Druck abgelesen wurde. Durch weitere Ablesungen in passenden Zeitabständen wurde dann die Druckzunahme verfolgt. Der NO_2Cl -Druck bei der ersten Ablesung ergibt sich aus der mit zwei multiplizierten Druckzunahme bis zum Ende des Versuchs. Da nur reines Nitrylchlorid verwendet wurde, war also für jede Ablesung die Zusammensetzung des Gasmisches im Reaktionsraum feststellbar, wenn man der Reaktion die Gleichung



zugrunde legt. Diese Gleichung gilt, wie Vorversuche¹⁾ gezeigt hatten, streng. Das $NO_2-N_2O_4$ -Gleichgewicht insbesondere spielt bei den hier benutzten Drucken und Temperaturen, da ganz auf seiten des NO_2 liegend, keine Rolle. Der Enddruck nach vollständigem Zerfall des Nitrylchlorids wurde bestimmt, indem die Temperatur auf etwa 180° gesteigert und 2 Stunden beibehalten wurde. Nach Abkühlen auf die Versuchstemperatur war dann direkt der Enddruck abzulesen. Aus ihm lässt sich durch Multiplikation mit $\frac{2}{3}$, dem Molzahlquotienten der Reaktionsgleichung, der ursprünglich bei den jeweiligen Versuchen vorhandene Nitrylchloriddruck berechnen, der, wie vorwegnehmend bemerkt sei, für die Auswertung der Versuche wegen der Druckabhängigkeit der Zerfallgeschwindigkeit von Interesse ist.

¹⁾ Z. Elektrochem. 35, 653. 1929. Z. anorg. Ch. 182, 139. 1929.

Die Messungen ergaben, dass der Zerfall des NO_2Cl nach erster Ordnung verläuft, wie die nach der integrierten Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechneten Konstanten zeigten. Aber mit Änderung der Anfangskonzentration des NO_2Cl , wie sich aus dem Enddruck bestimmen lässt, erhält man veränderte Konstanten. Verändert in dem Sinne, dass bei grösserer Anfangskonzentration des NO_2Cl auch grössere Konstanten, aber innerhalb eines Versuchs immer durchaus Konstanten ohne jeden merklichen Gang erhalten werden.

Im folgenden sind mehrere Reihen solcher Versuche bei 130° und 140°C angegeben.

Versuch 43. $T = 130^\circ \text{C}$.

$$p_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 10.9 \text{ mm.}$$

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 11.4 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	11.7	10.9	
54.0	12.5	9.24	3.11
119.0	13.4	7.52	3.20
182.0	14.1	6.06	3.42
265.3	14.8	4.61	3.27
360.0	15.5	3.24	3.69
489.5	16.1	2.02	3.69
∞	17.1		

$$k \text{ Mittel} = 3.41 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 44. $T = 130^\circ \text{C}$.

$$p_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 40.6 \text{ mm.}$$

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 40.8 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	44.1	40.6	
10.08	45.4	38.3	5.85
25.33	47.1	34.6	6.50
43.75	49.1	30.6	6.70
62.5	51.0	27.0	6.75
84.6	52.9	23.2	6.84
106.3	54.5	19.92	6.84
131.8	56.0	16.90	6.45
197.8	59.0	11.10	6.36
247.8	60.3	8.32	5.80
∞	61.3		

$$k \text{ Mittel} = 6.47 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 41. $T = 130^\circ \text{C}$.

$$p_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 163.2 \text{ mm.}$$

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 220.8 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	249.6	163.2	
2.87	254.6	153.2	22.1
6.03	259.6	143.0	21.7
9.73	265.5	131.2	23.3
13.32	270.8	120.6	23.5
17.13	276.3	109.6	25.2
22.08	282.2	97.8	23.0
27.38	287.6	87.2	21.7
34.00	293.6	75.2	22.4
41.40	299.5	63.4	23.0
51.1	305.6	51.2	21.9
78.2	317.1	28.2	23.3
130.0	327.5	7.4	25.8
∞	331.2		

$$k \text{ Mittel} = 23.0 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 45. $T = 130^\circ \text{C}$.

$$p_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 378.2 \text{ mm.}$$

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 412.6 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	429.8	378.2	
1.17	437.8	362.2	37.1
2.75	447.4	343.0	34.6
4.50	459.1	319.6	39.6
6.22	469.0	299.8	37.8
8.10	479.0	279.8	36.8
9.85	487.1	263.6	34.3
12.00	596.1	245.6	33.0
14.00	504.0	229.8	32.3
28.37	542.7	152.4	28.6
∞	618.9		

$$k \text{ Mittel} = 34.8 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 19. $T = 140^\circ \text{C.}$

$$p_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 11.14 \text{ mm.}$$

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 11.1 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	11.14	11.08	
28.6	12.21	89.4	7.52
69.6	13.39	66.5	7.24
119.6	14.38	46.2	7.24
191.6	15.49	24.2	8.87
∞	16.68		

$$k \text{ Mittel} = 7.72 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 17. $T = 140^\circ \text{C.}$

$$p_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 46.06 \text{ mm.}$$

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 48.3 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	49.28	46.06	
5.50	51.29	42.11	16.4
13.33	53.54	37.43	15.0
20.75	55.78	33.01	16.7
29.00	58.01	28.58	17.6
37.25	59.92	24.76	17.1
46.08	61.58	21.36	17.0
65.92	62.84	14.83	18.3
165.0	70.74	3.50	16.0
∞	72.45		

$$k \text{ Mittel} = 16.8 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 31. $T = 140^\circ \text{C.}$

$$p_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 80.0 \text{ mm.}$$

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 96.4 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	104.5	80.0	
9.12	113.2	62.6	27.0
12.58	115.9	57.2	26.1
19.22	120.5	48.0	26.5
25.08	124.0	41.0	27.0
32.50	127.5	34.0	25.4
42.50	131.3	26.4	25.4
65.00	137.1	14.8	28.0
123.0	142.9	3.2	26.5
∞	144.5		

$$k \text{ Mittel} = 26.5 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 27. $T = 140^\circ \text{C.}$

$$p_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 77.4 \text{ mm.}$$

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 89.2 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	95.1	77.4	
3.92	98.5	70.6	23.6
8.33	102.5	62.6	27.2
13.33	106.5	54.6	27.5
18.63	110.3	47.0	28.4
25.17	114.1	39.4	27.0
32.92	117.7	32.2	26.1
49.58	123.5	20.6	27.0
80.25	129.1	9.4	27.5
∞	133.8		

$$k \text{ Mittel} = 26.8 \cdot 10^{-3}.$$

Es bedeutet $p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$ den bei der jeweiligen Ablesung vorhandenen NO_2Cl -Druck, der aus dem unter P angeführten, ihm entsprechenden Totaldruck in Verbindung mit dem Enddruck zu berechnen ist. $p'_{\text{NO}_2\text{Cl}}$ ist der durch Multiplikation mit $\frac{2}{3}$ aus dem Enddruck erhaltene Anfangsdruck an NO_2Cl . $p'_{\text{NO}_2\text{Cl}}$ ist bisweilen, besonders bei den Versuchen mit viel NO_2Cl , erheblich grösser als der NO_2Cl -Druck $p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$ zur Zeit $t = 0$. Dies hängt mit der längeren Einfüllzeit und der grösseren Zerfallsgeschwindigkeit bei hohen Drucken zusammen. Bei einigen Versuchen gaben auch irgendwelche äussere Gründe dazu Anlass, dass bis zur ersten Ablesung etwas Zeit verstrich. t gibt in Minuten die

Versuch 37. $T = 140^\circ \text{C}$.

$$p_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 192.0 \text{ mm.}$$

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 242.6 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	268.0	192.0	
2.15	279.3	169.4	55.8
3.23	284.2	159.6	55.4
4.13	288.3	151.4	58.5
7.55	302.2	123.6	52.8
9.03	307.0	114.0	54.7
10.40	311.1	105.8	54.7
12.50	316.9	94.2	55.6
14.43	321.5	85.0	53.2
18.72	330.1	67.8	52.9
25.05	339.6	48.8	52.2
32.75	347.7	32.6	52.6
37.58	351.5	25.0	54.9
51.75	358.2	11.6	54.5
∞	364.0		

$$k \text{ Mittel} = 54.5 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 21. $T = 140^\circ \text{C}$.

$$p_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 400.8 \text{ mm.}$$

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 506.6 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	559.6	400.8	
0.92	575.6	368.8	90.5
1.52	585.9	348.2	96.1
2.22	596.2	327.6	87.5
2.95	607.1	305.8	94.6
3.67	616.5	287.0	88.4
4.40	625.2	269.6	85.5
5.93	641.7	236.6	85.8
6.85	650.2	219.6	81.0
7.85	658.7	202.6	80.8
8.92	666.8	186.4	78.0
9.67	671.7	176.6	72.0
10.55	677.1	165.8	71.7
11.40	682.2	155.6	75.0
12.55	688.3	143.4	73.2
13.82	694.7	130.6	73.8
14.92	700.3	119.4	81.8
∞	760.0		

$$k \text{ Mittel} = 82.2 \cdot 10^{-3}.$$

Ablesungszeiten, von der ersten Ablesung an gerechnet. k sind die nach der Gleichung

$$k = 2.303 \frac{\log \frac{p_1}{p_2}}{t_2 - t_1}$$

berechneten Konstanten.

Auch bei 100° und 150°C wurden Versuche ausgeführt. Ihre Konstanten sind gemeinsam mit denen der Versuche bei 130° und 140° in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Versuchsnummer	$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	P	$k \cdot 10^3$
$T = 100^\circ \text{C}$			
15	103.4	110.0	1.11
14	184.0	204.9	1.73
13	291.8	430.0	2.63
$T = 130^\circ \text{C}$			
43	11.4	11.7	3.41
44	40.8	44.1	6.47
9	48.1	51.0	7.59
7	48.5	50.7	8.24

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Versuchs- nummer	p'_{NO_2Cl}	P	$k \cdot 10^3$
$T = 130^\circ \text{C}$			
4	50.1	51.2	8.15
6	67.0	68.9	9.34
5	85.2	87.2	11.0
38	102.5	110.9	11.3
2	154.0	168.5	19.4
3	154.5	158.8	15.2
41	208.0	249.6	23.0
40	290.8	333.9	28.4
45	412.2	429.8	34.8
$T = 140^\circ \text{C}$			
19	11.11	11.14	7.22
15	20.04	20.22	11.9
18	24.72	33.92	12.4
17	48.1	49.3	16.8
13	74.7	78.6	23.5
27	88.9	95.1	26.8
31	96.2	104.5	26.5
36	97.0	103.9	25.0
12	142.0	149.6	36.4
32	185.0	238.2	39.5
50	234.0	310.7	44.4
37	242.0	268.0	54.5
14	262.0	267.2	57.1
21	506.0	559.6	82.2
$T = 150^\circ \text{C}$			
48	11.20	11.53	14.2
47	11.41	11.57	13.8
42	50.5	54.5	35.7
46	105.8	110.8	62.9
47	152.4	167.3	93.2

Um sicherzustellen, dass es sich bei unserer Reaktion um eine homogene, im Gasraum und nicht an der Glaswand des Reaktionsgefäßes vor sich gehende Reaktion handelt, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Gefäßen gemessen. Eine Variierung des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen wie 1:3 gab keine Änderung der Geschwindigkeit. Bei den von S. LENHER und dem einen von uns¹⁾ untersuchten, an der Wand erfolgendem Zerfall des Bromphosgens, hatten die gleichen Gefäße, mit denen auch wir die Messungen ausführten, eine Geschwindigkeitsvergrößerung streng im Verhältnis der

¹⁾ S. LENHER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. 135, 85. 1928.

Quotienten Oberfläche: Volumen gezeigt. Es ist also kein Zweifel, dass der Nitrylchloridzerfall in homogener Gasreaktion vor sich geht.

Berücksichtigt man die bisher mitgeteilten Ergebnisse, so lässt sich zusammenfassend sagen, dass es sich beim Nitrylchloridzerfall um eine homogene Reaktion der ersten Ordnung handelt, deren Geschwindigkeit stark druckabhängig ist. Dies ist aber wegen der geringen Atomzahl in der NO_2Cl -Molekel durchaus zu erwarten. Es wurden nun, um diese Druckabhängigkeit näher zu untersuchen, bzw. um vielleicht k_∞ zu erhalten, Versuche bei höheren Drucken bis zu 10 Atm. ausgeführt.

Die experimentelle Ausführung dieser Versuche gestaltete sich insofern etwas schwierig, als wegen der Reaktionsfähigkeit der Gase nur Reaktionsgefässe aus Glas in Frage kamen und es sich ausserdem zeigte, dass bei den hohen Drucken die Metallventile merkliche Mengen von Gas aufnahmen. Die Apparatur wurde daher etwas umgeändert. Da sich der hohe Druck nicht direkt am Quarznanometer ablesen liess, wurde er nicht im Reaktionsgefäss selbst, sondern nach Expansion in ein zweites, grösseres Gefäss gemessen. Als Reaktionsgefäss diente ein dickwandiges Glasrohr von etwa 40 cm³ Inhalt. Es stand über ein Glasventil¹⁾ mit dem zweiten grösseren Gefäss in Verbindung. Ihr Volumenverhältnis war bestimmt worden. Das Ventil wurde wie das Reaktionsgefäss auf Versuchstemperatur gehalten und bewährte sich auch hierbei bestens. Das Füllen des Reaktionsgefässes geschah in der Weise, dass in das grosse Gefäss eine bestimmte Menge NO_2Cl eingelassen wurde, die dann in dem eigentlichen Reaktionsgefäss durch Kühlen mit flüssiger Luft ausgefroren wurde.

Im folgenden sind zwei Versuche angegeben, die auf diese Weise bei 100° ausgeführt wurden.

Versuch 10. $T = 100^\circ \text{C.}$

$$p'_{NO_2Cl} = 3840.$$

t	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	3840	—
20	2950	13.1
40	1950	10.4

$$k \text{ Mittel} = 11.4 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 11. $T = 100^\circ \text{C.}$

$$p'_{NO_2Cl} = 5940.$$

t	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	5940	—
10	5130	14.5
21	3900	13.1
40	2270	13.6

$$k \text{ Mittel} = 13.7 \cdot 10^{-3}.$$

¹⁾ M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. (B) 7, 387. 1930.

Wie insbesondere durch Fig. 2 gezeigt wird, die die Abhängigkeit der Konstanten vom Druck darstellt, ist auch bei diesen hohen Drucken die Abhängigkeit der Konstanten noch die gleiche wie bei kleineren Drucken.

Es wurden noch eine Reihe von Versuchen bei 130° ausgeführt. Auch hier konnte bei Drucken von 8 Atm. k_∞ noch nicht erreicht werden. Die Mittelwerte der Konstanten streuten allerdings zu stark, so dass nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob die Druckabhängigkeit bei den hohen Drucken geringer geworden ist oder nicht (die Punkte sind nicht in die Figur eingetragen). Was die Aktivierungswärme der Reaktion angeht, so lässt sich diese exakt eigentlich

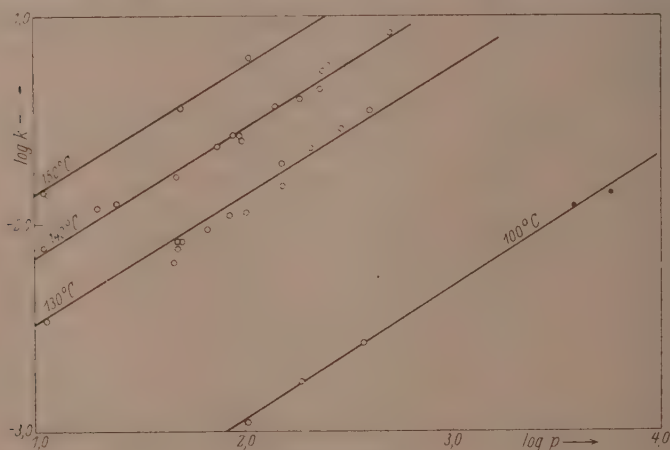


Fig. 2.

nur aus den k_∞ bei verschiedenen Temperaturen berechnen, k_∞ ist nun nicht bekannt. Wie aber aus Fig. 2 ersichtlich ist, laufen die Kurven bei den verschiedenen Temperaturen einander annähernd parallel, so dass man wohl ohne grossen Fehler aus dem Abstand der Geraden auf die Aktivierungswärme schliessen kann. Man erhält zwischen 100° und 130° für $Q = 20.8$ kcal, zwischen 130° und 140° $Q = 20.4$ kcal und für 140° bis 150° $Q = 20.4$ kcal. Als Mittelwert ergibt sich also $Q = 20.5$ kcal.

Für das in der Gleichung $\frac{dx}{dt} = Z \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot C$ erscheinende Z erhält man bei Verwendung des bei höchstem Druck bei 100° erhaltenen k einen Wert von $Z = 1.5 \cdot 10^{11}$. Dieser Wert ist ziemlich klein; denn

wie zuerst von CHRISTIANSEN¹⁾ gezeigt wurde, beträgt dieser Wert für die meisten monomolekularen Reaktionen 10^{13} . Dies heisst aber, dass für das NO_2Cl k_∞ wahrscheinlich erst bei sehr viel höheren Drucken erreicht werden kann.

Der Einfluss von Fremdgasen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Druckabhängigkeit der Konstanten liess erwarten, dass zugesetzte Fremdgase von Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit waren. Da an und für sich ein spezifischer Einfluss verschiedener Zusatzgase zu erwarten war, wurden die verschiedensten Gase durchprobiert. Im folgenden sind Versuche mit Cl_2 , H_2 , N_2 , O_2 und CO angegeben.

Versuch 34. $T = 140^\circ \text{C}$.

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 88.4 \text{ mm. } p_{\text{H}_2} = 199.6 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	295.6	73.3	
3.47	299.3	65.8	30.7
7.35	303.2	58.0	32.5
12.85	308.6	47.2	37.6
21.25	314.5	35.4	34.3
32.08	319.8	24.8	37.5
46.00	324.3	15.8	32.3
94.25	330.4	3.6	31.4
∞	332.2		

$$k \text{ Mittel} = 33.0 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 35. $T = 140^\circ \text{C}$.

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 91.6 \text{ mm. } p_{\text{N}_2} = 198.2 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	300.0	71.2	
3.10	302.8	65.6	26.2
6.32	306.0	59.2	31.8
10.50	309.9	51.4	33.9
16.50	314.4	42.4	32.0
24.67	319.7	31.8	35.3
35.00	324.0	23.2	30.2
51.92	328.8	13.6	31.5
82.08	333.0	5.2	32.0
∞	335.6		

$$k \text{ Mittel} = 32.3 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 33. $T = 140^\circ \text{C}$.

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 91.8 \text{ mm. } p_{\text{CO}} = 201.8 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	301.6	75.8	
5.43	307.6	63.8	31.8
8.47	310.8	57.4	35.0
11.30	313.5	54.0	34.1
18.00	319.3	40.4	37.6
21.12	321.6	35.8	38.7
24.87	323.7	31.6	33.4
30.87	326.7	25.6	35.0
38.37	329.7	19.6	35.8
50.58	333.1	12.8	34.8
62.58	335.2	8.6	33.2
∞	339.5		

$$k \text{ Mittel} = 35.0 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch 20. $T = 140^\circ \text{C}$.

$$p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 49.2 \text{ mm. } p_{\text{O}_2} = 275.6 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	328.7	41.6	
3.92	332.2	34.6	46.5
8.83	334.6	29.8	30.4
13.75	336.8	25.4	32.5
19.75	338.9	21.2	30.2
27.25	340.9	17.2	27.9
53.0	346.3	6.4	38.5
96.0	348.8	1.4	35.9
∞	349.5		

$$k \text{ Mittel} = 35.6 \cdot 10^{-3}.$$

¹⁾ J. A. CHRISTIANSEN, Z. physikal. Ch. **104**, 451. 1923. Siehe auch POLANYI und WIGNER, loc. cit.

Versuch 8.

$T = 140^\circ \text{C.}$ $p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 51.2 \text{ mm.}$
 $p_{\text{O}_2} = 92.3 \text{ mm.}$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	144.9	48.2	
6.83	146.8	44.4	27.6
15.42	148.7	40.6	24.0
25.75	150.8	36.4	24.4
37.08	152.8	32.4	23.7
49.5	154.7	28.6	23.0
63.5	156.3	25.4	19.5
82.3	158.2	21.6	19.9
104.8	160.1	17.8	19.8
132.8	161.7	14.6	16.3
161.8	165.6	11.6	18.2
∞	169.0		

$k \text{ Mittel} = 21.7 \cdot 10^{-3}.$

Versuch 28.

$T = 140^\circ \text{C.}$ $p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 88.2 \text{ mm.}$
 $p_{\text{O}_2} = 205.3 \text{ mm.}$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	309.6	85.8	
2.88	413.9	77.2	36.7
6.00	317.9	69.2	35.6
8.75	321.2	62.6	36.7
12.03	324.9	55.2	38.2
16.67	329.1	46.8	35.7
20.40	332.1	40.8	36.8
32.30	339.0	27.0	34.8
∞	352.5		

$k \text{ Mittel} = 36.2 \cdot 10^{-3}.$

Versuch 30.

$T = 140^\circ \text{C.}$ $p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 92.2 \text{ mm.}$
 $p_{\text{Cl}_2} = 54.6 \text{ mm.}$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	154.8	76.2	
3.58	158.0	69.8	24.7
7.25	161.3	63.2	27.0
10.9	164.4	57.0	28.1
14.8	167.7	50.4	31.3
26.0	175.0	35.8	28.6
32.4	177.9	30.0	27.7
64.8	186.7	12.4	27.4
122.0	191.7	2.4	28.6
∞	192.9		

$k \text{ Mittel} = 27.9 \cdot 10^{-3}.$

Versuch 59.

$T = 140^\circ \text{C.}$ $p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 84.0 \text{ mm.}$
 $p_{\text{Cl}_2} = 199.7 \text{ mm.}$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	292.4	66.6	
6.70	298.5	54.4	30.2
13.5	304.3	42.8	35.5
16.6	306.4	38.6	33.2
20.6	308.8	33.8	33.2
24.6	311.1	29.2	36.6
47.6	319.0	13.4	36.6
107.3	324.6	2.2	30.2
∞	325.7		

$k \text{ Mittel} = 33.4 \cdot 10^{-3}.$

Versuch 49. $T = 140^\circ \text{C.}$ $p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 97.6 \text{ mm.}$ $p_{\text{Cl}_2} = 409.7 \text{ mm.}$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	512.1	88.0	
4.63	519.3	73.6	28.7
8.47	524.8	62.6	42.2
10.7	528.1	56.0	50.0
13.6	531.2	49.8	40.5
19.8	537.7	36.8	48.4
23.4	540.4	31.4	45.0
44.0	549.0	14.2	38.5
∞	556.1		

$k \text{ Mittel} = 43.5 \cdot 10^{-3}.$

Versuch 53.

$$T = 140^\circ \text{C. } p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 104.8 \text{ mm.}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 399.6 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	509.5	94.8	
2.25	513.5	86.8	39.0
5.20	518.9	76.0	45.7
7.95	522.3	69.2	34.4
13.95	531.5	50.8	51.8
18.75	535.9	42.0	39.8
24.30	540.6	32.6	45.4
30.00	543.8	26.2	38.2
40.20	547.4	19.0	
∞	556.9		

$$k \text{ Mittel} = 4.27 \cdot 10^{-3}$$

Versuch 26.

$$T = 140^\circ \text{C. } p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 83.2 \text{ mm.}$$

$$p_{\text{NO}_2} = 49.6 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	139.3	70.4	
2.17	142.3	64.4	41.0
4.83	145.6	57.8	40.5
8.42	148.6	51.8	33.6
12.4	151.9	45.2	34.4
16.8	154.7	39.6	29.8
26.0	159.9	29.2	33.4
32.0	162.3	24.4	29.9
38.9	164.6	19.8	30.2
61.5	169.7	9.6	32.5
98.0	172.9	3.2	30.2
∞	174.5		

$$k \text{ Mittel} = 33.2 \cdot 10^{-3}$$

Versuch 25.

$$T = 140^\circ \text{C. } p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 82.4 \text{ mm.}$$

$$p_{\text{NO}_2} = 101.4 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	191.6	66.0	
2.03	194.0	61.2	37.3
6.90	199.5	50.2	40.5
10.0	202.1	45.0	35.2
13.7	205.1	39.0	38.7
17.7	207.7	33.8	36.0
23.2	210.8	27.6	36.4
27.7	212.9	23.4	36.8
33.4	215.1	19.0	36.2
40.7	217.3	14.6	37.4
65.5	221.7	5.8	
∞	224.6		

$$k \text{ Mittel} = 37.1 \cdot 10^{-3}$$

Versuch 24.

$$T = 140^\circ \text{C. } p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 80.2 \text{ mm.}$$

$$p_{\text{NO}_2} = 203.0 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	291.7	63.2	
4.95	297.4	51.8	40.3
9.03	301.3	44.0	40.1
12.2	303.7	39.2	36.6
16.9	307.0	32.6	39.2
21.6	309.6	27.4	37.0
26.8	312.2	22.2	40.5
35.9	315.6	15.4	39.9
76.3	321.9	2.8	42.4
∞	323.3		

$$k \text{ Mittel} = 39.4 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Versuch 22. } T = 140^\circ \text{C. } p'_{\text{NO}_2\text{Cl}} = 44.0 \text{ mm. } p_{\text{NO}_2} = 276.2 \text{ mm.}$$

t	P	$p_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$k \cdot 10^3$
0	330.4	24.0	
10.3	334.3	16.2	35.9
20.1	337.0	10.8	41.5
32.4	339.1	6.6	40.0
51.5	340.9	3.0	41.0
88.7	342.0	0.8	35.5
∞	342.4		

$$k \text{ Mittel} = 38.7 \cdot 10^{-3}$$

Die Versuche zeigen übereinstimmend, dass die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird, und zwar üben alle fünf Gase trotz ihrer verschiedenen Massen und sonstigen verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften innerhalb der Versuchsgenauigkeit eine gleich starke Wirkung aus.

Es zeigte sich, dass CO_2 etwa wie die zweiatomigen Gase wirkt (vgl. Versuch 53 mit Versuch 49), während das NO_2 einen etwas stärkeren (etwa 20 %) Einfluss ausübt.

Der geringe Einfluss der verschiedenen Gase, insbesondere der von getrennt verwendetem NO_2 und Cl_2 , ist von besonderem Interesse, wenn man die ausserordentlich starke Wirkung von NO_2-Cl_2 -Gemischen berücksichtigt. Wie bereits aus den angeführten Versuchen hervorgeht, bei denen ja die Messungen häufig bis zu 90 % Umsatz durchgeführt wurden, bleiben die Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der einzelnen Versuche konstant. D. h. aber, Gemische von NO_2 und Cl_2 im stöchiometrischen Verhältnis wirken ebenso geschwindigkeitserhöhend wie unzersetztes NO_2Cl . Diese gleichartige Wirkung wird durch den folgenden Versuch, bei dem NO_2 und Cl_2 gesondert zu NO_2Cl gegeben wurde, besonders deutlich gezeigt (Versuch 32).

Versuch 32.

$T = 140^\circ C$. $NO_2 = 96.4$ mm. $Cl_2 = 48.1$ mm. $NO_2Cl = 78.0$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^2$
0	222.5	78.0	
2.20	226.7	69.6	
4.28	229.9	63.2	4.61
6.93	233.5	56.0	4.56
9.92	236.5	49.8	3.93
13.13	239.6	43.8	3.95
17.25	242.7	37.6	3.69
20.83	245.4	32.2	4.30
25.53	247.8	27.4	3.46
31.03	250.4	22.2	3.83
38.30	253.1	16.8	2.54
48.50	255.8	10.4	3.80
60.92	257.8	7.4	3.48
∞	261.5	0	

k Mittel $= 3.83 \cdot 10^{-2}$.

k Mittel hat genau den Wert, wie man ihn für einen NO_2Cl -Druck von $78 + 96.4 = 174.4$ mm erwarten kann (siehe Versuch 12 und 32, Tabelle 1, S. 122). Dass die starke Druckerhöhung lediglich eine Eigen-

schafft der Zerfallsprodukte ist, ersieht man daraus, dass bei einem Gemisch von O_2 und Cl_2 diese Wirkung nicht vorhanden ist (Versuch 54).

Versuch 54.

$T = 140^\circ \text{C}$. $O_2 = 156.0 \text{ mm}$. $Cl_2 = 152.2 \text{ mm}$. $p'_{NO_2Cl} = 86.4 \text{ mm}$.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^2$
0	400.1	75.4	
2.50	401.7	72.2	
5.42	405.2	65.2	3.35
9.05	409.1	57.4	3.35
13.83	414.0	47.6	3.92
18.43	417.8	40.0	3.68
16.40	422.5	30.6	3.36
33.25	426.1	23.4	3.92
51.25	431.3	13.0	3.22
∞	437.8		

k Mittel = $3.66 \cdot 10^{-2}$.

Diese Konstante stimmt mit der überein, die man bei Zusatz von 300 mm Cl_2 oder O_2 erwarten sollte.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Bei der kritischen Betrachtung der Versuchsergebnisse ist besonders auffällig, dass auch bei den hohen Drucken k_∞ nicht erreicht wurde. Hierdurch möchte man vielleicht dazu geführt werden, die Reaktion für eine quasimonomolekulare anzusehen, die in Wirklichkeit aber eine Kettenreaktion ist. Eine solche Annahme lässt sich aber durch die Oberflächen- und Fremdgasversuche ausschliessen. Falls nämlich die Fremdgas lediglich durch Erhöhung des Totaldruckes wirkten (Verhinderung von Diffusion irgendwelcher Zwischenprodukte an die Wand oder Begünstigung einer Dreierstossreaktion), so hätte man einmal einen Einfluss der Gefässdimensionen, dann aber auch eine spezifische Wirkung der Gase (verschiedener Diffusionskoeffizient bzw. verschiedene Fähigkeit, Energie zu übernehmen) finden müssen. Beides ist nicht der Fall. Das stärkste Argument gegen die Annahme einer Kettenreaktion und für eine einfache monomolekulare Reaktion liegt aber in dem typischen Verhalten der NO_2-Cl_2 -Gemische. Es ist nämlich eine zwar theoretisch noch nicht erklärte, aber experimentell mehrfach festgestellte Tatsache, dass die Reaktionsprodukte in ihrem Druckeinfluss der unzersetzten Verbindung gleichzusetzen ist. Dies wurde beim Azomethan¹⁾ und beim

¹⁾ H. RAMSPERGER, J. physical Chem. 34, 669. 1930.

Stickstoffpentoxyd¹⁾, also gerade bei den beiden Reaktionen, bei denen der Druckeinfluss genau untersucht wurde, einwandfrei festgestellt. Es soll noch betont werden, dass der Wasserstoff, der bei einigen der von HINSHELWOOD untersuchten Reaktionen besonders stark wirkt, beim NO_2Cl keine besondere Stellung einnimmt. Aus dem kleinen Wert von $Z \sim 10^{11}$ bei 10 Atm. folgt ausserdem, dass die Geschwindigkeit bei diesen Drucken noch sehr klein ist²⁾. k_x liegt hiermit erst bei Drucken, bei denen das Experimentieren nicht mehr möglich ist. Die gefundene Druckabhängigkeit der Reaktion ist also durchaus verständlich.

Was die eigentliche Zerfallsreaktion anbetrifft, so hat man wohl anzunehmen, dass primär eine Spaltung der NO_2Cl -Molekel in $\text{NO}_2 + \text{Cl}$ auftritt, und dass das Cl -Atom dann weiter mit NO_2Cl unter NO_2 - und Cl_2 -Bildung reagiert. Für die Aktivierungswärme der Reaktion sollte daraus folgen, dass sie von der Grössenordnung einer $\text{N}-\text{Cl}$ -Bindung ist. Dies ist hier nun sicher nicht der Fall. Doch liegt die Sache beim NO_2Cl -Zerfall so, dass der Stickstoff im NO_2Cl fünfwertig ist, während er im NO_2 als dreiwertig³⁾ angenommen wird. Beim Zerfall wird also die Anregungsenergie frei, die nötig ist, um dreiwertigen in fünfwertigen Stickstoff zu bringen. Diese Energie wirkt sicher zerfallsbegünstigend, so dass trotz der geringen Aktivierungsenergie energetisch keine Bedenken vorliegen dürften.

Was den Einfluss der Fremdgase anbelangt, so sollte man allgemein einen spezifischen Einfluss der verschiedenen Gase erwarten. Ein solcher mag auch bei den weiter oben untersuchten Gasen vorhanden sein. Er ist dann aber so gering, dass er durch die Versuchungenauigkeit verwischt wird. Eine gewöhnliche Stossrechnung führt aber keineswegs auch nur qualitativ zu einer Deutung, da ja bei Stossprozessen der Impulssatz gilt und ein Einfluss der Massen bei so verschieden schweren Gasen wie H_2 und Cl_2 nicht festzustellen ist. Der Einfluss der Zerfallsprodukte lässt sich ebenfalls nicht durch irgendwelche einfache Stossansätze deuten.

¹⁾ TOLMAN und RAMSPERGER, Pr. Nat. Acad. Washington 16, 1. 1930. H.-J. SCHUMACHER und G. SPRENGER, Pr. Nat. Acad. Washington 16, 129. 1930. ²⁾ Die Berechnung von Z und die hieran schliessenden Ausführungen gelten nur dann, wenn man annimmt, dass die $\log k$ Kurven für verschiedene Temperaturen (Fig. 2, S. 124) einander \parallel laufen bis k_x erreicht ist. ³⁾ R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) 7, 108. 1930.

Zusammenfassung.

1. Der thermische Zerfall des NO_2Cl wird eingehend untersucht.
2. Der Zerfall geht nach der ersten Ordnung vonstatten und ist stark druckabhängig auch noch bei Drucken von 10 Atm.
3. Die Reaktion ist homogen, ihre Aktivierungswärme, berechnet aus dem Temperaturkoeffizienten, beträgt etwa 20·5 kcal.
4. Fremdgas beschleunigen die Reaktion, und zwar wirken H_2 , O_2 , Cl_2 , CO_2 , N_2 , C_2O_2 annähernd gleich stark, NO_2 etwa 20% stärker. Stöchiometrische Verhältnisse von NO_2 und Cl_2 wirken genau so wie unzerfallenes NO_2Cl .
5. Die Versuchsergebnisse werden diskutiert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei den Untersuchungen unterstützte, sind wir zu Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Danzig-Langfuhr, Anorganisch-chemisches Institut d. Techn. Hochschule.

Die Absorption des Carbonylchromophors im kurzwelligen Ultraviolett.

Von

H. Ley und B. Arends.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 1. 31.)

Mit einer Vakuumapparatur und Flussspatoptik wurde das kurzwellige Band der Carbonylgruppe des Acetons erhalten. In Hexanlösung liegt das Maximum bei $187\text{ m}\mu$, in Wasser ist die Absorption nach kurzen Wellen verschoben; das kurzwellige Band wird durch Lösungsmittel in gleicher Weise verlagert wie das langwellige. Die aus den Messungen zu ziehenden Schlussfolgerungen werden diskutiert.

Die Festlegung der Absorption der Carboxylgruppe¹⁾ machte es notwendig, Messungen der charakteristischen Absorption der Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone im kurzwelligen Ultraviolett auszuführen. Wir berichten zunächst über Messungen an Aceton, die die vorliegenden Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen ergänzen. Im langwelligen Ultraviolett sind Absorptionsmessungen von HENRI²⁾, RICE³⁾ und SCHEIBE⁴⁾ ausgeführt; das Maximum liegt hier nach übereinstimmenden Resultaten der letzten beiden in:

	Wasser	Alkohol	Hexan	bei den Wellenlängen:
λ_{max}	265	272	279 $\text{m}\mu$.	

1. Für homogenes Aceton finden wir (siehe Tabelle 1) λ_{max} bei $274.5\text{ m}\mu$ in Übereinstimmung mit RICE; die von uns ermittelten Werte ergeben befriedigenden Anschluss an Messungen von HENRI (siehe Fig. 1) bei grossen Schichtdicken.

Tabelle 1. Aceton, homogen. $c = 13.73\text{ mol.}$ $d = 100-50\text{ }\mu$.

$\log \epsilon$	λ		$\log \epsilon$	λ	
0.509	3070	2420	0.864	2970	2535
0.610	3051	2445	0.810	2980	2512
0.722	3010	2475	0.911	2950	2550
0.787	2992	2495	1.023	2885	2620
0.831	2982	2510	1.088	etwa 2825	2660

¹⁾ H. LEY und B. ARENDS, Z. physikal. Ch. (B) 4, 234. 1929. ²⁾ J. BIELECKI und V. HENRI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3627. 1913. ³⁾ F. O. RICE, J. Am. chem. Soc. 42, 727. 1920. ⁴⁾ G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 587. 1925.

Durch eine Untersuchung im Vakuumspektrographen mit Fluss-spatoptik konnte auch das bisher anscheinend noch nicht gefasste Minimum in der Kurve des homogenen Acetons festgelegt werden (vgl. Tabelle 2), und zwar bei 2115 Å; auch im Gebiet der Nähe des

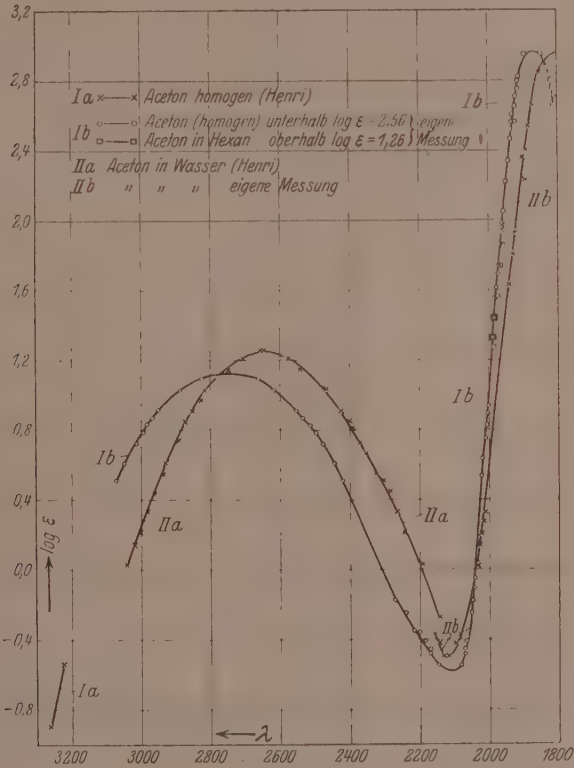


Fig. 1.

Tabelle 2. Aceton, homogen. $c = 13.73$ mol. $d = 0.2 - 0.1$ cm.

$\log \epsilon$	λ (Å)	
— 0.548	2150	2082
— 0.483	2170	2073
— 0.406	2185	2070
— 0.358	2200	2065
— 0.247	2240	2060
— 0.182	2270(?)	2048
— 0.105		2045
— 0.057		2040

Minimums war die Übereinstimmung mit Messungen von HENRI genügend. Mit Hilfe kleiner Schichtdicken ($100-2.4\ \mu$) war es auch möglich, einen Teil des ansteigenden Astes der kurzwelligen Bande zu untersuchen; die zwischen $\log \varepsilon = 0.54$ bis 2.56 gefundenen Messpunkte sind als Kurve *Ib* (Fig. 1) eingetragen (o o o o).

2. Im Gebiet $\log \varepsilon = 1.26$ bis 2.56 liegen diese auf der gleichen Kurve wie die der Hexanlösung (Tabelle 3), hier gelang es schliesslich, die kurzwellige Bande einwandfrei festzulegen.

Tabelle 3. Aceton in Hexan.

<i>c</i>	$\log \varepsilon$	λ (Å)	
<i>d</i> = 100 μ			
3.29	1.262	1985	—
	1.439	1980	—
	1.563	1975	a) $t' = 15''$, $t = 240''$
1.645	1.563	1972	a') $t' = 15''$, $t = 60''$
	1.740	1965	—
	1.864	1955	b) $t' = 15''$, $t = 240''$
0.823	1.864	1963	b') $t' = 15''$, $t = 60''$
	2.041	1958	—
	2.166	1952	c) $t' = 15''$, $t = 240''$
0.4113	2.166	1948	c') $t' = 15''$, $t = 60''$
	2.342	1942	—
	2.467	1935	—
0.1028	2.944	etwa 1894 1844	—
	3.069	—	—
0.5402	2.047	1958	—
	2.223	1950	—
	2.348	1942	d) $t' = 15''$, $t = 240''$
	2.348	1940	d') $t' = 15''$, $t = 60''$
0.2701	2.459	1935	—
	2.524	1935	—
	2.568	1930	—
	2.602	1928	—
	2.649	1916 1813	—
	2.714	1920 1805	—
	2.761	1916 1815	—
	2.796	1916 1815	—
0.135	2.825	1913 1820	—
	2.870	1830	—

Die Tabelle 3 enthält die mit Hilfe des Vakuumspektrographen bei einer Schichtdicke von $100\ \mu$ erhaltenen Werte (auf die in der letzten Kolonne enthaltenen Daten wird noch einzugehen sein).

Danach liegt das Maximum der kurzwelligen Bande bei etwa 1870 Å. $\log \varepsilon$ etwa 2.95^1).

3. Wässrige Lösung. Wir geben in Kurve *IIa* die Messungen JENRIS an wässrigen Lösungen des Acetons. Der Anschluss unserer Messungen (siehe Tabelle 4) bei kurzen Wellen mit Hilfe der Flussspat-optik unterhalb $216 m\mu$ ist weniger gut, was bei der sehr geringen Dispersion der von uns benutzten Apparatur auch verständlich ist; das Minimum in Wasser finden wir bei etwa 2120 Å. In der Gegend von 2050 Å schneidet die Kurve die des homogenen Acetons, um im Gebiet grösserer Extinktionen eine beträchtliche Verschiebung nach kurzen Wellen zu erleiden. Das kurzwellige Maximum konnte für die wässrige Lösung aus verschiedenen Gründen nicht erreicht werden. Zum Teil tritt die Eigenabsorption des Wassers störend auf, zum Teil werden die Messungen infolge der Photolyse äusserst schwierig und unsicher (siehe Ziffer 6). Als gesichert kann das Resultat gelten, dass in Wasser das zweite Band merklich nach kürzeren Wellen verschoben ist.

Tabelle 4. Aceton in Wasser.

c	$\log \varepsilon$	λ (Å)	c	$\log \varepsilon$	λ (Å)
1. 5.659 ($d = 0.5$ cm)	— 0.496 — 0.419 — 0.371	2137 2120 2145 2097 2162 2082	5. 0.263 ($d = 100 \mu$)	2.360 2.536 2.661	1900 1885 1875 ²⁾
2. 5.659 ($d = 0.1$ cm)	+ 0.027 + 0.138 0.203 0.280 0.328	2035 2028 2022 2015 2010	6. 0.1315 ($d = 100 \mu$)	2.661 2.837 2.962 3.027	1875 ²⁾ 1853 1812 1840 ⁴⁾
3. 1.415 ($d = 100 \mu$)	1.629 1.805 1.930 2.231	1942 1927 1923 1892	7. 0.1315 ($d = 50 \mu$)	3.182 2.669 2.780 2.845	etwa 1770 ⁵⁾ 1887 1875 1870
4. 0.354 ($d = 100 \mu$)	2.407 2.532	1890 1882	8. 0.129 ($d = 100 \mu$)	2.889 2.923 2.970	1866 1862 1845

4. Durch Lösungsmittel mit zunehmendem Dipolcharakter wird nach SCHEIBE das langwellige Acetonband nach Ultraviolett verschoben, woraus eine Zuordnung dieses Bandes zu Elektronen gefolgert

¹⁾ Wegen der Photolyse infolge der Wirkung der kurzwelligen Strahlen ist es immerhin möglich, dass die Intensität des Bandes etwas grösser ist. ²⁾ Die

Belichtungszeit für Absorptions- und Vergleichsspektrum war 240 bzw. 15 Sekunden.

³⁾ Die entsprechenden Zahlen sind 60 und 15 Sekunden. ⁴⁾ Belichtungszeit

5 Minuten. ⁵⁾ Belichtungszeit 10 Minuten für die Lösung, die Belichtungszeit für das Lösungsmittel war 0.25 Minuten.

wurde, die dem negativen Teil des Chromophors, d. h. dem Sauerstoff angehören, zu dem gleichen Resultat ist auch schon STARK¹⁾ auf anderem Wege gekommen. Unter der Annahme, dass das kurzwellige Band der Carbonylgruppe eine Verschieblichkeit im entgegengesetzten Sinne aufweist, ordnet SCHEIBE²⁾ dieses positiven Chromophorteilen, d. h. Elektronen des Kohlenstoffs zu. Diese Folgerung kann auf Grund des Befundes, dass beide Banden in gleichsinniger Weise durch Lösungsmittel beeinflusst werden, nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Einen anderen Standpunkt hinsichtlich des Baues der Carbonylgruppe vertritt WOLF³⁾, der in den Ketonen edelgasähnliche Achterschalen annimmt und in bezug auf die Elektronensprünge wahrscheinlich macht, dass für derartige Achterschalen ähnliche Verhältnisse zutreffen wie für das Edelgasatom. Er sieht daher das langwellige Ketonband als das dem ersten Elektronensprung entsprechende an, während die kurzwellige Bande der an die Seriengrenze des Edelgases sich anschliessenden kontinuierlichen Absorption entsprechen soll. Ob mit dieser Zuordnung allerdings die Intensitätsverhältnisse der Ketonbanden vereinbar sind, müssen wohl noch weitere Untersuchungen lehren. WOLF schätzte die Intensität ϵ_{\max} der kurzwelligen Bande zu 10^4 bis 10^5 , der tatsächliche Wert ist $\sim 10^3$. Mit jener Zuordnung WOLFS scheinen Beobachtungen bezüglich der Photolyse des Acetons⁴⁾ wohl vereinbar zu sein, denn die Zersetzung des Acetons (besonders in wässriger Lösung) ist um so intensiver, je mehr die Strahlen unterhalb 200 m μ zur Wirkung gelangen können; hierüber soll noch weiter berichtet werden.

5. Der hier mitgeteilte Befund macht auch eine erneute Diskussion der bei den Verbindungen mit zwei Chromophoren, nämlich Carbonyl- und Äthylengruppe, erhaltenen Resultate erforderlich. Beim Mesityl-

¹⁾ J. STARK, Jb. Rad. 9, 23. 1912. ²⁾ G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1330. 1926. ³⁾ K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) 2, 39. 1929.

⁴⁾ Nach Messungen von HENRI und WURMSER (C. r. 155, 503. 1912. 156, 1012. 1912) ist besonders die Strahlung zwischen 289 und 247 m μ , d. h. innerhalb der langwelligen Bande bei der Zersetzung des Acetons in wässriger Lösung wirksam, Strahlen unterhalb 233 m μ sollen nur schwache Wirkung ausüben. Nach unseren oben erwähnten Beobachtungen wird die Photolyse gerade durch die kurzwellige Strahlung (kurzer Luftweg) besonders ausgelöst. Der Widerspruch soll noch näher untersucht werden. Möglicherweise sind zwei Primärprozesse zu unterscheiden: Absorption in der langwelligen Bande erzeugt eine angeregte Molekel, Absorption in der kurzwelligen Bande ein Kation, das leichter zerfällt als jene.

oxyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ findet SCHEIBE¹⁾ in einer grundlegenden Arbeit für das kurzwellige Band (2225 Å in Hexan), das er der Äthylen-gruppe zuordnet, eine Verschieblichkeit nach langen Wellen, während die langwellige Bande (3270 Å in Hexan) durch Lösungsmittel mit steigendem Dipolcharakter nach kurzen Wellen verschoben wird. Vielleicht liegen die Verhältnisse bei Verbindungen mit kombiniertem Chromophor tatsächlich komplizierter als bisher angenommen wurde; und im Falle des Phorons und Mesityloxyds etwa so, dass das kurzwellige Band dem konjugierten System, also gewissermassen einem neuen oder stark deformierten chromophoren System zuzuschreiben ist. Es wird weiterer Versuche bedürfen, ob diese Annahme diskutabel ist.

Nach der Feststellung der Lage des zweiten Carbonylbandes beansprucht auch ein früher von HENRI²⁾ bei Acetonylaceton erhaltenes Resultat erneutes Interesse. Diese Verbindung kann als eine Kombination zweier Acetonreste $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 -$ aufgefasst werden, in der die beiden Carbonylchromophore isoliert stehen. Die Lage des Maximums der langwelligen Bande des Diketons weicht hinsichtlich der Wellenlänge nicht wesentlich von der des Acetons ab, während ihre Intensität ϵ_{max} auf etwa den achtfachen Betrag gestiegen ist. Das kurzwellige Band des Acetonylacetons, das dem Acetonband bei 1870 Å entspricht, ist in seinem Maximum von HENRI nicht völlig erreicht, man kann es bei etwa 2100 Å annehmen; es hat also gegenüber dem einfachen Ketonband eine merkliche Verschiebung nach langen Wellen erfahren, nicht dagegen eine Intensitätserhöhung; $\log \epsilon_{\text{max}}$ ist nach der Kurve von HENRI etwa 2.9.

6. Die Messungen geschahen in der schon früher³⁾ kurz beschriebenen Weise mit Hilfe eines Vakuumspektrographen mit Fluorit-optik, wobei Flüssigkeitsküvette und Lichtquelle möglichst nahe zum Spalt orientiert sind. Eine unter diesen Umständen besonders zu beachtende Fehlerquelle ist die vorwiegend in wässrigen Lösungen⁴⁾ bei geringen Schichtdicken auftretende Photolyse. Bei homogenem Aceton sowie in Hexanlösung wurden bei mässigen Belichtungszeiten (etwa 4 Minuten) keine Gasblasen beobachtet, in wässriger Lösung traten diese schon häufig nach kurzer Zeit auf. Um die Wirkung der

¹⁾ G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 586. 1925. ²⁾ J. BIELECKI und V. HENRI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3641. 1913. ³⁾ Z. physikal. Ch. (B) 4. 234. 1929. 6, 240. 1929. ⁴⁾ Wohl wegen Beteiligung des Wassers etwa nach $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_4$.

Photolyse auf ein möglichst geringes Mass zu halten, wurde bei allen Messungen, auch bei homogenem Aceton und den Hexanlösungen, für jede Spektralaufnahme die Flüssigkeit neu in die Küvette gefüllt. Einen gewissen Anhaltspunkt dafür, dass die infolge der Zersetzung unvermeidlichen Fehler das Resultat nicht wesentlich gefälscht haben, ist dadurch gegeben, dass bei Versuchen, die mit halber Konzentration und entsprechender Belichtungszeit gemacht wurden, die Wellenlängen der Linien gleicher Schwärzung nicht wesentlich verschieden waren (siehe Tabelle 3). aa' . . . t bedeutet Belichtungszeit der Lösung, t' des Lösungsmittels; die grössten Abweichungen betragen etwa 6 Å. Bei Versuch 7, Tabelle 4 (Belichtungszeit der Lösung 5 Minuten) wurde die Lösung einmal, bei Versuch 8 (Belichtungszeit 10 Minuten) dreimal erneuert. Diese Versuche sind in der Kurve *I Ib* (Fig. 1) nicht enthalten.

Die Messungen sollen auf andere Verbindungen mit Carbonylchromophor, vor allem Aldehyde, ausgedehnt werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für die Bereitstellung von Mitteln aufrichtig danken.

Münster, Chemisches Institut der Universität.

30. Dezember 1930.

Polymerisation im Kristallgitter.

Kristallstruktur von Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin.

Von

Eduard Hertel und Kurt Schneider.

(Aus der physikal.-chem. Abteilung des Chem. Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 31.)

Die Kristallstrukturen von 2,4,6-Trinitroresorcin und 2,4,6-Trinitrophloroglucin wurden röntgenographisch untersucht, in Beziehung zueinander gesetzt und diskutiert.

Als vor einiger Zeit M. A. BREDIG und MÖLLER¹⁾ nachwiesen, dass die in der pyramidalen Klasse des rhombischen Systems kristallisierende Pikrinsäure im Kristallgitter Bimoleküle mit der Eigensymmetrie C_1 bildet, erschien es uns von Interesse, den strukturellen Aufbau der Styphninsäure zu untersuchen, die nach Angaben der Literatur²⁾ hexagonal kristallisiert. Die nahe Verwandtschaft von Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) und Styphninsäure (2,4,6-Trinitroresorcin) liess bei der Unsymmetrie der Pikrinsäurebimolekel und der niederen Symmetrie des Pikrinsäuregitters die hohe Symmetrie der Styphninsäurekristalle bei kleiner Zahl von Molekeln im Elementarkörper des Gitters als recht merkwürdig erscheinen. Unsere Untersuchung ergab nun, dass durch den Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe in die Moleküle der Pikrinsäure diese befähigt werden, zu Trimolekülen von der Eigensymmetrie C_3 zusammenzutreten. Die weitere Einführung einer dritten Hydroxylgruppe in die Molekel hat dann keinen Einfluss mehr auf die „Polymerisation“ und den strukturellen Bau der Kristalle. Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin liefern völlig analoge WEISSENBERG- und LAUE-Diagramme, sie unterscheiden sich nur durch geringe Differenzen der Elementarkörperabmessungen.

Kristallstruktur der Styphninsäure.

Die stark negativ doppelbrechenden Kristalle des 2,4,6-Trinitroresorcins wurden auf Grund goniometrischer Messungen von JERUSALEM und POPE³⁾ dem hexagonalen System zugeordnet. Achsen-

¹⁾ M. A. BREDIG und MÖLLER, Z. Krist. **71**, 331. 1929. ²⁾ GROTH, Bd. IV, S. 127. ³⁾ JERUSALEM u. POPE, Pr. Roy. Soc. **80**, 558. 1908. GROTH, Bd. IV, S. 127.

verhältnis $a:c = 1:1.389$. An den Kristallen wurden die Wachstumsflächen (1010), (0001), (1011), (1120) beobachtet. Die zu unseren Untersuchungen verwandten Einkristalle wurden aus äthylalkoholischer Lösung gezüchtet, derbe sechsseitige Säulen oder Tafeln, an denen die Prismen und Endflächen stets gut, die Pyramiden selten ausgebildet sind. Unter dem Orthoskop bei gekreuzten Nicols findet Aufhellung in keiner Lage statt, wenn der Strahlengang der c -Achse parallel verläuft. Geht der Strahlengang senkrecht zur c -Achse, so findet man gerade Auslöschung parallel [0001] und senkrecht dazu.

Nach der von GIEBE und SCHEIBE¹⁾ angegebenen, sehr empfindlichen Methode wurden die Kristalle auf piezoelektrische Erregbarkeit untersucht. Die Prüfung fiel negativ aus, so dass aus diesem Befund nicht auf Polarität der c -Achse zu schliessen ist.

Zur Bestimmung der Abmessung des Elementarkörpers wurden Schichtliniendiagramme nach der Methode von POLANYI angefertigt mit [0001], [1120], [1110] als Drehachsen. Es ergaben sich die Hauptidentitätsperioden:

$$J_a = 12.7 \text{ \AA}, J_b = 22 \text{ \AA}, J_c = 10 \text{ \AA}.$$

Zwischen J_a und J_b besteht die Beziehung $J_b = J_a \sqrt{3}$. Die Dichte wurde zu 1.77 bestimmt. Für die Zahl der Formelgewichte $C_6H_3N_3O_8$ in der hexagonalen Zelle ergibt sich nach der BRAGGSchen Formel:

$$n = \frac{\sqrt{3} \cdot 12.7^2 \cdot 10 \cdot 1.77}{2 \cdot 245 \cdot 1.65} = 6.05 \sim 6.$$

Die Indizierung der Diagramme nach WEISSENBERG mit den Achsen [0001], [1120] und [1010] als Drehachse wurde unter Zugrundelegen gewöhnlicher hexagonaler Koordinaten durchgeführt und geschah mit Hilfe der quadratischen Form für das hexagonale Translationsgitter:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right\},$$

die für $Cu\text{-}K_\alpha$ -Strahlung und obige Elementarkörperabmessungen die Gestalt

$$\sin^2 \vartheta = 0.0049 (h^2 + k^2 + hk) + 0.0059 l^2$$

annimmt.

Das WEISSENBERG-Diagramm Äquator [0001] (Fig. 3) zeigt sechszähligen Rhythmus der auftretenden Interferenzen. Fast alle von

¹⁾ E. GIEBE und A. SCHEIBE, Z. Physik 33, 335, 760, 1925. Herrn Prof. GIEBE, der die Ausführung der Messung in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gestattete, sei auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen gedankt.

der quadratischen Form erlaubten Interferenzen können nachgewiesen werden, systematische Auslöschungen finden nicht statt. Das Diagramm Äquator $[1010]$ zeigt als einzige systematische Auslöschung die Gesetzmässigkeit: $000l$ löscht aus, wenn l ungerade ist. Auf dem Diagramm Äquator $[1120]$ kann diese Gesetzmässigkeit bestätigt werden, ausserdem sind alle Interferenzen $h0hl$ abwesend, für die l ungerade ist.

Die Gesamtheit der nachgewiesenen Interferenzen lässt erkennen, dass die Rhomboederbedingung, nach der nur Interferenzen auftreten

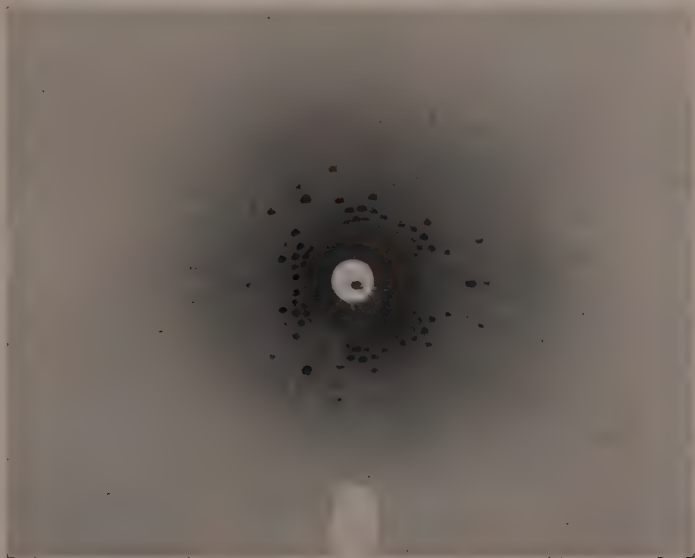


Fig. 1. LAUE-Aufnahme von 2,4,6-Trinitroresorcin (natürliche Grösse). Durchstrahlungsrichtung parallel $[0001]$. Symmetrie C_{3v} .

dürfen, für die $h-k+l=3n$ oder $k-h+l=3n$ ist, nicht erfüllt wird. Translationsgruppe Γ_h . Da die Interferenzen der Basis in zweiter und vierter Ordnung auftreten, ist die Hauptachse keine Schraubungsachse mit der Schraubungskomponente $\frac{c}{3}$ oder $\frac{c}{6}$. Nach den WEISSENBERG-Diagrammen können parallel zur Hauptachse nur Trigymen oder Hexagymen oder Helicohexagymen mit der Schraubungskomponente $\frac{c}{2}$ vorhanden sein. Um zwischen diesen Möglichkeiten

zu entscheiden, wurde eine LAUE-Aufnahme Fig. 1 mit der Achse $[0001]$ als Durchstrahlungsrichtung angefertigt. Diese zeigt die Symmetrie C_{3v} . Damit ist das Vorhandensein von Hexagyre und Helicohexagyre ausgeschlossen. Parallel zu $[0001]$ können nur Scharen von Trigyre vorliegen. Styphninsäure kristallisiert trigonal.

LAUE-Diagramme mit der Symmetrie C_{3v} liefern alle Kristalle, die der ditrigonal pyramidalen Klasse C_{3v} , der trigonal trapezoeidrischen Klasse D_3 und der ditrigonal skalenoeidrischen Klasse D_{3d} angehören. Von den Raumgruppen dieser Klasse können C_{3v}^5 und C_{3v}^6 , D_3^3 bis D_3^7 , D_{3d}^2 , D_{3d}^5 und D_{3d}^8 streng angeschlossen werden, da auf den WEISSENBERG-Diagrammen Interferenzen nachgewiesen wurden, die von diesen Raumgruppen verboten werden. Von den übrigen bleibenden Raumgruppen verlangen nur die Raumgruppen C_{3v}^3 und D_{3d}^4 die systematische Auslöschung der Interferenzen von $h0\bar{h}l$, wenn l ungerade ist, alle übrigen Raumgruppen verlangen überhaupt keine Auslöschung. Eine strenge Bestimmung der Raumgruppe ist auf Grund unseres Materials nicht möglich. Nimmt man an, dass die systematische Auslöschung durch die Raumgruppe bedingt ist, so bleiben C_{3v}^3 und D_{3d}^4 als die wahrscheinlichsten.

Die Kristallklasse D_{3d} hat ausser den Symmetrieelementen der Klasse C_{3v} noch drei Digyre und ein Symmetriezentrum. Sie ist die holoeidrische, C_{3v} die hemimorphe Klasse. Obschon das Fehlen eines piezoelektrischen Effekts für Vorliegen von Holoedrie spricht, wollen wir die — für unsere Zwecke belanglose — Frage nach dem Vorhandensein eines Symmetriezentrums offen lassen und die Vorstellungen über den Bau des Kristallgitters unter Annahme der Symmetrie der Raumgruppe C_{3v}^3 entwickeln. Diese verlangt zwei Symmetriehauptgruppen C_3 als Bausteine. Da sechs Moleküle im Elementarkörper vorhanden sind, müssen je drei zu einem Gebilde von der Symmetrie C_3 zusammengeschlossen sein. Diese Trimoleküle sind dann die verlangten Symmetriehauptgruppen. Liegt Raumgruppe D_{3d}^4 vor, die zwei Symmetriehauptgruppen D_3 verlangt, so muss das Trimolekül die Eigensymmetrie D_3 haben, was wir für möglich, auf Grund der vielen Erfahrungen bei Trinitrobenzolderivaten aber nicht für sehr wahrscheinlich halten. Die Schwerpunktslagen der beiden im Elementarkörper vorhandenen Trimoleküle differieren (sowohl in C_{3v}^3 als auch in D_{3d}^4) um $\frac{J_c}{2}$ bezüglich der c -Achse. Trimolekül I und Trimolekül II können durch die Symmetrieeoperation der Gleitspiegelung

an gewissen Ebenen parallel $[0\ 0\ 01]$ mit der Gleitungskomponente $\frac{c}{2}$ ineinander übergeführt werden. Bei der Styphninsäure liegt also eine „Polymerisation“ im Kristallgitter im Sinne WEISSENBERGS vor, indem je drei Moleküle, deren Eigensymmetrie sicher C_1 ist, zu einem aus drei Molekülen bestehenden Gebilde C_3 zusammentreten.

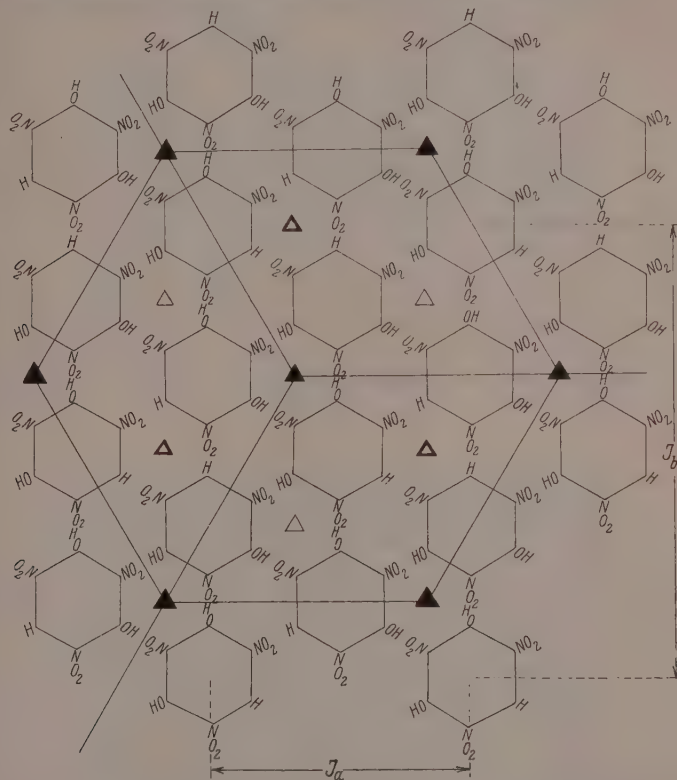


Fig. 2. Projektion der schematischen Darstellung eines Molekülnetzgitters des Trinitroresorcins auf eine Ebene parallel $(0\ 0\ 01)$ ▲, △ und Δ Durchstoßpunkte der von der Raumgruppe C_{3v}^3 verlangten Triglyren.

Fig. 2 zeigt die schematische Darstellung einer Molekülnetzebene, in der die Moleküle der Styphninsäure so angeordnet sind, dass die von der Raumgruppe C_{3v}^3 geforderten Symmetriebedingungen erfüllt sind, und die Raumbeanspruchung der Moleküle im Einklang mit den

Abmessungen des Elementarkörpers steht. Vom chemischen Standpunkt aus erscheint die Nachbarschaft der Nitro- und Hydroxylgruppen benachbarter Moleküle insofern merkwürdig, als wir keine Molekülverbindungen kennen, deren Zustandekommen auf die Ab-sättigung von Nebenvalenzkräften zwischen Nitro- und Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Andererseits erscheint der Unterschied im Verhalten von Pikrinsäure und Styphninsäure erklärlich. Da Pikrinsäure nur eine Hydroxylgruppe enthält, können sich mit ihrer Hilfe zwei Pikrinsäuremoleküle zu einem Bimolekül zusammenlagern. Die Bimoleküle bilden dann ein rhombisches Molekülgitter. Wenn sich in analoger Weise zwei Styphninsäuremoleküle zusammenlagern, bleibt je eine Hydroxylgruppe frei, wodurch die Anlagerung weiterer Moleküle in gleicher Weise ermöglicht wird. So kommt es nicht nur zur Bildung der Bausteine C_3 , sondern zur Entstehung eines trigonalen Netzgitters, wie es durch Fig. 2 veranschaulicht wird. Für das Zustandekommen des trigonalen Netzgitters sind zwei Hydroxylgruppen ausreichend. Die Einführung einer dritten Hydroxylgruppe in das Molekül ist für den Bauplan des Kristallgitters ohne Einfluss. Tatsächlich ist das Gitter des Trinitrophloroglucins prinzipiell ebenso aufgebaut wie das Gitter des Trinitroresorcins.

Kristallstruktur des Trinitrophloroglucins.

Aus den Röntgendiagrammen geht hervor, dass die Analogie im strukturellen Feinbau von Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin sehr weit gehen muss. Die Hauptidentitätsperioden der beiden Körper unterscheiden sich nur um einige Prozente, die WEISSENBERG-Diagramme zeigen gleiche Auslöschungen und gleiche Symmetrie der Interferenzen und auch die Intensitätsverhältnisse der Interferenzflecke stimmen fast vollständig überein (Fig. 3 und 4): Die LAUE-Diagramme können zur Deckung gebracht werden. Es besteht kaum ein Zweifel, dass beide Gitter der gleichen Raumgruppe angehören.

	J_a	J_b	J_c
Trinitroresorcin	12.7	22.0	10.0
Trinitrophloroglucin . .	13.4	23.6	9.6

Die vollständige Analogie des strukturellen Aufbaues von kristallisiertem Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin, die geringen Unterschiede der Elementarkörperabmessungen und die nahe che-



Fig. 3. Röntgenaufnahme nach WEISSENBERG mit Cu_K -Strahlung. Drehachse $[0\ 0\ 0\ 1]$, Äquator. 2,4,6-Trinitroresorcin. Der Film registriert sämtliche Interferenzen, die im Verlauf der Drehung des Kristalls um 180° auftreten. Der sechszählige Rhythmus tritt klar in Erscheinung. $\frac{1}{2}$ der natürlichen Grösse. Durchmesser der Kamera 73 mm.

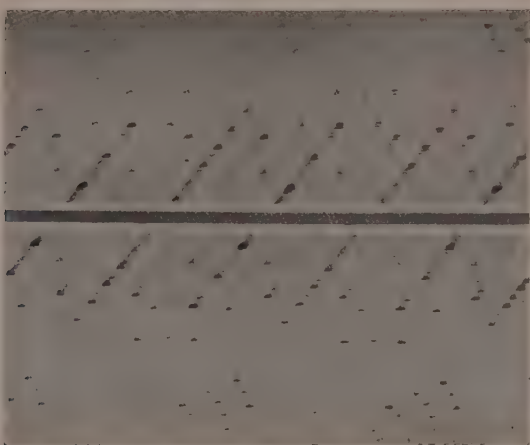


Fig. 4. Röntgenaufnahme nach WEISSENBERG mit Cu_K -Strahlung. Drehachse $[0\ 0\ 0\ 1]$, Äquator. 2,4,6-Trinitrophenol.

mische Verwandtschaft der beiden Stoffe veranlassten uns, ein Zustandsdiagramm des binären Systems der beiden Körper nach der Auftau-Schmelzpunktmethode von RHEINBOLDT aufzunehmen (Fig. 5). Das Diagramm weist ein scharfes Eutektikum auf. Die Bildung einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen ist ausgeschlossen. Ob eine ge-

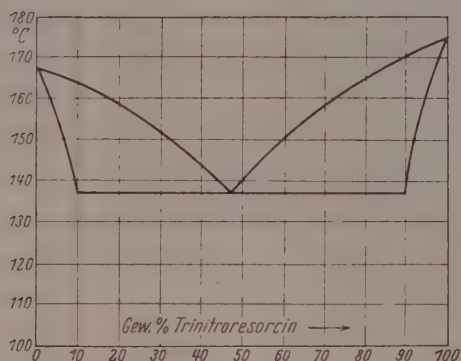


Fig. 5. Zustandsdiagramm des binären Systems Trinitroresorcin—Trinitrophenol. Obere Kurve: Schmelzpunktkurve. Untere Kurve: Auftaupunktkurve.

ringe gegenseitige Löslichkeit im kristallisierten Zustand vorhanden ist, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Wir werden darüber später noch berichten.

Experimenteller Teil.

Styphninsäure.

Styphninsäure schmilzt bei 175°. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode zu 1.77 bestimmt. Die kristallographischen Angaben wurden bereits im theoretischen Teil gemacht.

Schichtliniendiagramme nach POLANYI.

$[11\bar{2}0]$ als Drehachse.

Durchmesser der Kamera 73 mm.

n	$2e$	μ	J_a
1	9	7°	12.6
2	18	13° 50'	12.8
3	28.5	21° 15'	12.7

Mittelwert $J_a = 12.7$

$[10\bar{1}0]$ als Drehachse.

Durchmesser der Kamera 73 mm.

n	$2e$	μ	J_b
1	5.1	4°	22.0
2	10.3	8° 2'	22.0
3	15.6	12° 5'	22.0

Mittelwert $J_b = 22.0$

[0 0 0 1] als Drehachse. Durchmesser der Kamera 114·8 mm.

n	$2e$	μ	J_c
1	18	8° 54'	10·0
2	37	17° 50'	10·1
3	59	27° 15'	10·1

Mittelwert $J_c = 10·06$

Indizierung der WEISSENBERG-Diagramme nach der quadratischen Form für das hexagonale Translationsgitter.

Die spezielle quadratische Form lautet:

$$\sin^2 \vartheta = 0·0049(h^2 + k^2 + hk) + 0·0059 \cdot l^2.$$

I. WEISSENBERG-Diagramm Äquator [0 0 0 1] als Drehachse (Fig. 3).

Abstand mm	$\sin \vartheta$ gef.	$\sin \vartheta$ ber.	Indizierung
8·6	0·121	0·118	1 1 $\bar{2}$ 0
17·6	0·241	0·242	2 2 $\bar{4}$ 0
27·4	0·366	0·363	3 3 $\bar{6}$ 0
36·8	0·500	0·485	4 4 $\bar{8}$ 0
10·1	0·138	0·140	2 0 $\bar{2}$ 0
15·1	0·207	0·210	3 0 $\bar{3}$ 0
20·2	0·277	0·280	4 0 $\bar{4}$ 0
26·0	0·356	0·350	5 0 $\bar{5}$ 0
31·5	0·431	0·420	6 0 $\bar{6}$ 0
13·6	0·186	0·186	1 2 $\bar{3}$ 0
18·5	0·250	0·253	1 3 $\bar{4}$ 0
23·6	0·317	0·320	1 4 $\bar{5}$ 0
22·6	0·300	0·305	2 3 $\bar{5}$ 0
27·7	0·370	0·370	2 4 $\bar{6}$ 0
33·0	0·440	0·437	2 5 $\bar{7}$ 0
37·5	0·492	0·490	3 5 $\bar{8}$ 0
42·0	0·545	0·540	4 5 $\bar{9}$ 0

II. WEISSENBERG-Diagramm Äquator [1 1 2 0] als Drehachse.

Abstand mm	$\sin \vartheta$ gef.	$\sin \vartheta$ ber.	Indizierung
10·1	0·138	0·140	2 0 $\bar{2}$ 0
15·1	0·207	0·210	3 0 $\bar{3}$ 0
20·2	0·277	0·280	4 0 $\bar{4}$ 0
26·0	0·356	0·350	5 0 $\bar{5}$ 0
31·5	0·431	0·420	6 0 $\bar{6}$ 0
11·0	0·152	0·154	0 0 0 2
22·0	0·300	0·308	0 0 0 4

II. WEISSENBERG-Diagramm (Fortsetzung).

Abstand mm	sin ϑ gef.	sin ϑ ber.	Indizierung
34.2	0.452	0.460	0006
12.5	0.173	0.168	10 $\bar{1}$ 2
15.5	0.200	0.208	20 $\bar{2}$ 2
20.0	0.270	0.260	30 $\bar{3}$ 2
23.6	0.318	0.320	40 $\bar{4}$ 2
35.0	0.463	0.450	60 $\bar{6}$ 2
39.7	0.512	0.514	70 $\bar{7}$ 2
46.0	0.590	0.582	80 $\bar{8}$ 2
25.0	0.340	0.338	20 $\bar{2}$ 4
28.0	0.375	0.372	30 $\bar{3}$ 4
32.0	0.422	0.415	40 $\bar{4}$ 4
41.5	0.532	0.522	60 $\bar{6}$ 4
46.0	0.590	0.580	70 $\bar{7}$ 4

Auf Grund der vorstehenden Indizierungen konnten folgende systematische Auslöschungsgesetze gefunden werden:

$000l$ löscht aus, wenn l ungerade ist,

$h0\bar{h}l$ löscht aus, wenn l ungerade ist.

Die Raumgruppe C_{3v}^3 verlangt die gefundenen Auslöschungen.

Die Symmetrieelemente der Raumgruppe C_{3v}^3 sind:

1. Parallel $[0001]$ Triglyren durch 000 , $\frac{2}{3}\frac{2}{3}0$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0$.
2. Parallel (1210) 1. Paragleitspiegelebene (mit der Gleitkomponente $\frac{c}{2}$) durch 000 .
2. Klinogleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente $\frac{a_1}{2} \sqrt{3 + \frac{c}{2}}$) durch $\frac{1}{2}00$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$.
3. Parallel (1120) 1. Paragleitspiegelebene (mit der Gleitkomponente $\frac{c}{2}$) durch 000 .
2. Klinogleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente $\frac{a_2}{2} \sqrt{3 + \frac{c}{2}}$) durch $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$.
4. Parallel $(21\bar{1}0)$ 1. Paragleitspiegelebene (mit der Gleitkomponente $\frac{c}{2}$) durch 000 .
2. Klinogleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente $\frac{a_3}{2} \sqrt{3 + \frac{c}{2}}$) durch $0\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$.

Ausser den Drehdiagrammen und WEISSENBERG-Aufnahmen wurde eine LAUE-Aufnahme Fig. 1 parallel zur hexagonalen Achse angefertigt. Es wurde eine Wolframröhre benutzt. Die Belichtung betrug bei 7 Milliamp. und 70 Kilovolt 3 Stunden. Die Entfernung Kristall-Platte beträgt 30 mm.

Trinitrophloroglucin.

Die Darstellung dieses Körpers geschah nach der von BENEDICT¹⁾ angegebenen Weise (Phloroglucin wird in erster Stufe zu Trinitroso-phloroglucin nitriert. Dieser Körper wird mit Nitriersäure behandelt). Die nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibenden gelben Kristalle wurden aus Äthylacetat umkristallisiert. Gelbe sechs- und zwölfseitige tafel- und säulenförmige Kristalle. Der Schmelzpunkt beträgt 168° unter gleichzeitiger Zersetzung der Substanz. Ein Sublimieren vor dem Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet. Das spez. Gewicht wurde nach der Schwebemethode zu 1.78 bestimmt.

An den gezüchteten Kristallen konnten die in der Literatur²⁾ gemachten Angaben bestätigt werden.

Die Prüfung auf Piezoelektrizität verlief negativ.

Die röntgenographische Strukturuntersuchung geschah in analoger Weise wie bei der Styphninsäure.

Die Schichtlinienaufnahmen nach POLANYI zur Bestimmung der Elementarkörperabmessungen um $[0\ 0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 2\ 0]$ und $[1\ 0\ 1\ 0]$ als Drehachsen ergaben folgende Werte:

$$J_a = 13.4 \text{ \AA}, J_b = 23.2 \text{ \AA}, J_c = 9.6 \text{ \AA}.$$

Es ist wieder $J_b = J_a \sqrt{3}$. Das röntgenographische Achsenverhältnis ist $a:c = 1:0.715$. Für die Anzahl der Formelgewichte $C_6H_3O_9N_3$ in der hexagonalen Elementarzelle ergibt sich

$$n = \frac{\sqrt{3} \cdot 13.4^2 \cdot 9.6 \cdot 1.78}{2 \cdot 261 \cdot 1.65} = 6.1 \sim 6.$$

Die Diagramme nach WEISSENBERG stehen in vollständiger Analogie zu den entsprechenden der Styphninsäure.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Kristallstrukturen von Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin, die beide dem trigonalen System angehören, ergab vollständige Übereinstimmung der beiden Körper in bezug auf

¹⁾ BENEDICT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 1375. 1878.

²⁾ DITSCHNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 1377. 1878.

systematische Auslöschungen, Intensitätsverhältnis der Röntgeninterferenzen und Symmetrie der LAUE-Bilder. Die Elementarkörperabmessungen sind kommensurabel. Als Gitterbausteine fungieren Trimoleküle C_3 . Trotz der weitgehenden Ähnlichkeit der Kristallstrukturen beider Stoffe bilden sie keine lückenlose Reihe von Mischkristallen, das Zustandsdiagramm weist nur ein Eutektikum auf.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir unseren herzlichsten Dank aus für die Beschaffung von Röhrenmaterial und die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (K. SCHNEIDER). Herrn Prof. v. ANTROPOFF danken wir für die Überlassung der Arbeitsmöglichkeit in seiner Abteilung.

Der Mechanismus der Oxydation von Acetaldehyd und von Kohlenwasserstoffen.

Von

Max Bodenstein.

(Eingegangen am 10. 2. 31.)

Ein kürzlich gegebenes Schema für die Reaktionsketten bei den im Titel genannten Oxydationen findet durch eine Untersuchung von SPENCE und KISTIAKOWSKY über die Oxydation von Acetylen ausserordentlich bestimmte Bestätigung und führt, mit den von BONHOEFFER und HABER nachgewiesenen Atom- und Radikalketten kombiniert, zur Deutung einiger am Explosionsmotor beobachteten Erscheinungen.

In der Preussischen Akademie der Wissenschaften habe ich kürzlich berichtet¹⁾ über eine Reihe von Messungen, welche die Herren VON DER HELLEN, PAETSCH, TITSCHACK und LANGE auf meine Veranlassung gemacht hatten über die allmähliche Oxydation von gasförmigem Acetaldehyd durch Sauerstoff. Die Versuche wurden bei etwa $\frac{1}{10}$ Atm. Druck und bei Temperaturen von 55° bis 90° C ausgeführt mit dem Ziele, den Mechanismus des Vorgangs aufzuklären, der inzwischen — unsere Arbeiten wurden schon 1919 begonnen — für die Theorie der negativen Katalyse durch die Arbeiten von CHRISTIANSEN²⁾ und BÄCKSTRÖM³⁾ erhebliche Bedeutung gewonnen hat. Ihr Ergebnis war, dass die Umsetzung zunächst nicht, wie wir erwartet hatten, zu Essigsäure führt, sondern zu Essigpersäure $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, die erst in späteren Stadien der Reaktion in unregelmässiger Weise, gelegentlich auch gar nicht, sich mit Aldehyd umsetzt oder sich zersetzt. Trotz der in diesen Nebenreaktionen liegenden Störungen, welche die letzten Stadien der Umsetzung betreffen, und trotzdem auch der Anfang oft durch ein unregelmässiges Induktionsstadium gestört wurde, das zweifellos von Spuren hemmender und verbraucht werdender Verunreinigungen herrührte, gelang es mit hinreichender Genauigkeit durch eine verhältnismässig einfache Gleichung die Geschwindigkeit des Vorgangs zu beschreiben und für den ihr zugrunde liegenden Mechanismus eine recht bestimmte Deutung zu finden.

1) Ber. Berl. Akad. 1931. 73. 2) CHRISTIANSEN, J. physical Chem. 28. 145. 1924. 3) BÄCKSTRÖM, J. Am. chem. Soc. 49, 1460. 1927. Medd. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6, Nr. 13. 1927.

Die Geschwindigkeit war sehr ungewöhnlich. Von einem grossen Aldehydüberschuss wurde der Sauerstoff mit fast konstanter Geschwindigkeit verbraucht, bis er praktisch ganz zu Ende war; Vermehrung der Aldehydkonzentration setzte die Geschwindigkeit stark hinauf, Vermehrung der des Sauerstoffs sie deutlich herunter, und das Beobachtungsmaterial fand eine befriedigende Wiedergabe durch die Gleichung

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot \frac{[A]^2}{[O_2] + 150},$$

wo $[P]$, $[A]$ und $[O_2]$ die Konzentration von Persäure, Aldehyd und Sauerstoff bedeuten, und zwar bei den Versuchstemperaturen gemessen in Millimetern Bromnaphthalin.

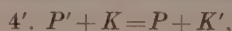
Eine Deutung fand diese Gleichung durch folgende Vorstellung: Die Reaktionskette beginnt mit dem Übergang einer Aldehydmolekel in einen aktivierten Zustand. Die aktivierte Aldehydmolekel reagiert in allen Fällen — ohne dass spontane Desaktivierung daneben bemerkbar wäre — mit Sauerstoff unter Bildung eines instabilen Peroxyds. Das zerfällt in den meisten Fällen wieder in Sauerstoff und aktivierten Aldehyd, es kann zur stabilen Persäure werden durch Übertragung seiner Energie auf Aldehyd, auf Sauerstoff oder durch spontane Desaktivierung. Von diesen drei Vorgängen setzt der erste die Kette fort, die beiden anderen brechen sie ab, und da die Ketten nach den Beobachtungen von BÄCKSTRÖM an flüssigen Aldehyden lang sind und hier sicherlich nicht kürzer, so ist der erste dieser drei Vorgänge erheblich bevorzugt. Die Reaktionsfolge ist daher:

1. $A = A'$,
2. $A' + O_2 = P'$,
3. $P' = A' + O_2$,
4. $P' + A = P + A'$,
5. $P' + O_2 = P + O_2$,
6. $P' = P$.

Die Folge führt zu einer Gleichung:

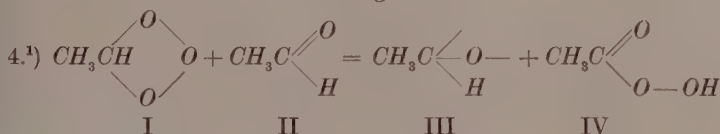
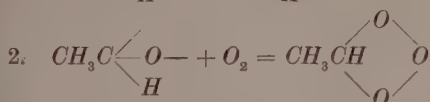
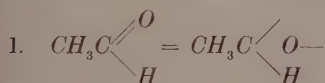
$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] \cdot \frac{k_4[A]}{k_5[O_2] + k_6}.$$

Sie stimmt mit den Beobachtungen überein, wenn $\frac{k_6}{k_5}$ (für Millimeter Bromnaphthalin) = 150 gesetzt wird, und sie erlaubt die Wirkung des negativen Katalysators unterzubringen in einer Reaktion:

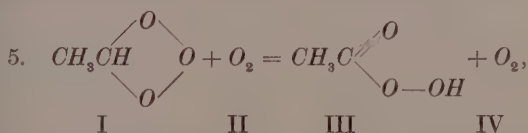


was vollkommen im Sinne der Theorie von CHRISTIANSEN und der Versuche von BÄCKSTRÖM liegt.

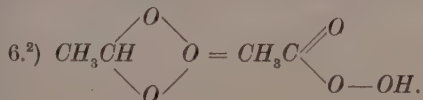
Einige Besonderheiten dieses Schemas — Fehlen spontaner Desaktivierung von A' , Rückbildung von A' (anstatt A) in 3 — führten im Verein mit Beziehungen zwischen dem sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Reaktion und der beobachteten absoluten Geschwindigkeit des Umsatzes zu der Vorstellung, dass diese sehr selten entstehende und sehr stabile Energie des aktivierten Aldehyds nicht wohl etwas anderes sein kann, als die einer chemisch anderen Form desselben. Für diese kam der Vinylalkohol nicht in Frage, dagegen — nach einem Vorschlag des Herrn Kollegen ERNST BERGMANN — ein Aldehyd mit „aufgerichteter“ Doppelbindung $C=O$. Damit erhält das Schema folgende Gestalt:



wobei die Molekel I zu III wird und II zu IV.



wobei die O_2 -Molekel II in I eintritt und als IV die von I erscheint:



¹⁾ Die Reaktion 3 ist natürlich die Umkehrung von 2, daher nicht angeschrieben.

²⁾ Es ist vielleicht richtiger, statt dieser Reaktion — die eine Stabilisierung der durch Addition gebildeten P' -Molekel ohne Energieübertragung an eine fremde Molekel verlangen würde — einen Zerfall von P' anzunehmen, etwa nach $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} = \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{O}_2$. In den Versuchen kommt das nicht zur Geltung, weil die Reaktion 6 (und 5) ganz hinter 4 zurücktritt.

Die Formalbilder der Zwischenstoffe können natürlich auch etwas andere sein. Aber die Folge der Reaktionen ist sicher zutreffend, und sie wird gestützt dadurch, dass einige in letzter Zeit gemessene Oxydationsvorgänge sich ganz zwanglos durch analoge Schemata deuten liessen. Diese waren die langsame Verbrennung von Acetylen¹⁾, die von Äthylen²⁾ und die von Benzol, Methan, Methylalkohol und Formaldehyd³⁾. Die hierüber mitgeteilten Versuchsdaten gehen allerdings über den Rahmen orientierender Messungen kaum hinaus, insbesondere angesichts der Tatsache, dass die Oxydation bei den meisten dieser Stoffe nicht zu einheitlichen Produkten führt. Aber soweit die Beobachtungen reichen, stimmten sie vortrefflich zu dem dargelegten Schema, an dem nur beim Ersatz von Aldehyd durch die anderen Brennstoffe hier und da kleine, aus dem Wesen der Reaktionen verständliche Modifikationen anzubringen waren.

Ich kam daher zu dem Schluss, dass derartige Schemata allgemein geeignet sein müssten, die allmähliche Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zu beschreiben. Unmittelbar nach Fertigstellung des Manuskripts der erwähnten Publikation erhielt ich nun Kenntnis von einer im Dezemberheft des Journal of the American Chemical Society erschienenen Abhandlung von SPENCE und KISTIAKOWSKY⁴⁾, welche über ausgiebige Messungen der Oxydation von Acetylen berichtet. Die hier gebrachten Daten geben nun eine so ausgezeichnete Bestätigung für die Berechtigung der Übertragung der geschilderten Deutung auf diesen Vorgang, dass die Angelegenheit mir wert scheint, in einer eigenen kurzen Abhandlung dargelegt zu werden.

Schon LENHER und KISTIAKOWSKY hatten unter den Produkten der Reaktion Glyoxal, Ameisensäure und Formaldehyd festgestellt, neben Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlendioxyd, die zwanglos als Zersetzungsprodukte der erstgenannten aufzufassen sind. Offensichtlich in der Absicht, diese zersetzlichen Stoffe möglichst weitgehend zu gewinnen, haben SPENCE und KISTIAKOWSKY ihre Versuche so geführt, dass eine grössere Gasmasse durch ein Pumpensystem umgetrieben wurde in der Weise, dass jeweils nur ein bescheidener Teil des Ganzen für Zeiten von etwa 1 Minute in dem auf 300° erhitzten Reaktionsgefäss sich aufhielt und unmittelbar danach durch Aus-

¹⁾ KISTIAKOWSKY und LENHER, J. Am. chem. Soc. **52**, 3785. 1930.

²⁾ THOMPSON und HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 277. 1929.

³⁾ FORT und HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **127**, 218. 1930. **129**, 284. 1930.

⁴⁾ SPENCE und KISTIAKOWSKY, J. Am. chem. Soc. **52**, 4837. 1930.

Die Reaktionen 4, 5 und 6 führen daher zu Glyoxal, Ameisensäure und Formaldehyd. Alle drei finden sich in der Analyse der Reaktionsprodukte, daneben aber auch Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff, ihre Zersetzungs- bzw. Nebenprodukte. Eine von den Autoren mitgeteilte Analyse ergab von einem Gas von 360 mm C_2H_4 und 129 mm O_2 , das 1 Stunde lang bei einer Temperatur des Heizraumes von 320° behandelt war:

Grammatome C als	$C_2H_2O_2$	0.783
„ C „	$HCOOH$	0.376
„ C „	$HCHO$	0.545
„ C „	CO_2	0.182
„ C „	CO	2.798
„ C „	C_2H_2	19.180

Das Kohlendioxyd kann nur neben der Ameisensäure nach 5 gebildet sein, als Quelle für Kohlenoxyd kommen an sich in gleichem Masse Glyoxal und Formaldehyd in Frage. Letzteres wird aber unter den Bedingungen des Versuchs noch nicht merklich zersetzt, man wird also das Kohlenoxyd dem Glyoxal zuschlagen müssen (ausser dem, das nach 6 neben Formaldehyd gebildet ist), wie das Kohlendioxyd der Ameisensäure. Dann haben reagiert:

Nach Gleichung 4:	3.036	Grammatome C
„ „	5: 0.558	„ C
„ „	6: 1.090	„ C

Es verhält sich daher

$$k_4 [C_2H_2] : k_5 [O_2] : k_6 = 3.036 : 0.558 : 1.090$$

und daher mit $[C_2H_2] = 360$, $[O_2] = 129$ in runden Zahlen

$$k_4 : k_5 : k_6 = 2 : 1 : 250.$$

Das Verhältnis der drei Reaktionsprodukte müsste natürlich von den Konzentrationen der Reaktionspartner abhängen. Das tat es nicht in erkennbarem Masse, „wahrscheinlich wegen der Ungenauigkeit der Bestimmungen“. Hierin liegt also eine gewisse Unsicherheit; eine weitere liegt darin, dass die in diesem Versuch beobachtete Druckabnahme erheblich grösser ist als die, welche sich aus der Menge und Art der Reaktionsprodukte ergibt, kurz, eine ganz exakte Verteilung der umgesetzten Menge auf die Reaktionen ist nicht möglich. Aber ziemlich nahe muss das abgeleitete Verhältnis der Wahrheit entsprechen.

Es ist daher hier durchaus nicht wie bei unseren Messungen am Aldehyd die Reaktion 4 irgend erheblich bevorzugt; wir dürfen daher nicht mit irgendwelchen Vernachlässigungen rechnen. Dann ergibt das Schema:

$$-\frac{d[C_2H_2]}{dt} = \frac{k_1[C_2H_2] \cdot (k_4[C_2H_2] + k_5[O_2] + k_6)}{k_5[O_2] + k_6}$$

oder, wenn wir die oben gefundene Beziehung $k_4:k_5:k_6$ benutzen,

$$-\frac{d[C_2H_2]}{dt} = k_1 \cdot \frac{[C_2H_2] \cdot (2[C_2H_2] + [O_2] + 250)}{[O_2] + 250}$$

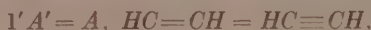
Die folgende Tabelle gibt unter k_0 die nach dieser Gleichung berechneten Werte von k_1 aus allen Messungen von SPENCE und KISTIAKOWSKY, wobei die mit nahe gleichen Anfangskonzentrationen von Acetylen ausgeführten Messungen zusammengefasst sind und innerhalb jeder der so entstandenen Gruppen Doppelversuche mit gleichen Sauerstoffkonzentrationen nur einmal berechnet sind. Als Konzentrationen sind durchweg die genommen, die sich nach 1 Minute Versuchsdauer ergeben.

Tabelle 1.

$[O_2]$	$\frac{dx}{dt}$	$10^4 k_0$	$10^4 k_1$	$[O_2]$	$\frac{dx}{dt}$	$10^4 k_0$	$10^4 k_1$
$[C_2H_2] \sim 65$				$[C_2H_2] \sim 260$			
21	0.06	5	7	1.1	0.05	—	—
46	0.11	9	11	8.5	0.60	7	17
75	0.10	9	8	19	0.78	10	15
88	0.07	6	7	27	1.00	14	17
174	0.05	5	5	90	1.08	16	18
				175	1.16	20	21
$[C_2H_2] \sim 173$				Mittel: 18			
8.5	0.48	12	(27)	$[C_2H_2] \sim 345$			
18	0.50	13	19	9.5	0.66	5	(11)
27	0.54	14	18	17	1.34	8	17
44	0.64	17	20	27	1.28	11	14
70	0.64	18	19 ¹⁾	45	1.72	15	18
87	0.68	20	21	73	1.80	17	19
192	0.56	19	23	87	2.00	20	21
264	0.53	19	19	129	2.04	21	22
304	0.48	17	18	131	1.86	20	23
349	0.42	15	16				
Mittel ²⁾ : 19				Mittel ²⁾ : 19			

¹⁾ Der gleiche Versuch mit Zusatz von 275 mm N_2 gibt $10^4 k_1 = 17$. ²⁾ Die weit herausfallenden ersten Werte sind bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

Die Tabelle zeigt, dass dies k_0 tatsächlich konstant ist, solange weder die Konzentration von Sauerstoff noch die von Acetylen kleiner als etwa 100 mm ist. Diese beiden Abweichungen haben verschiedene Gründe. Der der ersteren liegt im Wesen der Reaktion, der der zweiten in der Besonderheit der benutzten Versuchsordnung. Die erste ist verschwunden in den unter k_1 angegebenen Konstanten. Diese ergeben sich, wenn man ansetzt, dass hier nicht, wie bei Acetaldehyd, wirklich jede aktivierte Acetylenmolekel mit Sauerstoff reagiert, sondern dass ein sehr kleiner Bruchteil derselben spontan in den normalen Zustand zurückkehrt. Wir müssen daher noch eine Reaktion einführen:

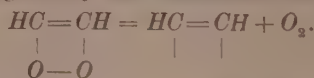


und mit dieser liefert dann das Schema

$$\begin{aligned} -\frac{d[C_2H_2]}{dt} &= k_1[C_2H_2] \cdot k_2[O_2] \cdot (k_4[C_2H_2] + k_5[O_2] + k_6) \\ &\quad (k_2[O_2] + k'_1) \cdot (k_3[O_2] + k_6) + k'_1 \cdot k_3 \\ \text{oder} \quad -\frac{d[C_2H_2]}{dt} &= k_1 \cdot \frac{[C_2H_2] \cdot [O_2] \cdot (2[C_2H_2] + [O_2] + 250)}{\left([O_2] + \frac{k'_1}{k_2}\right)[O_2] + 250 + \frac{k'_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_5}} \end{aligned}$$

Diese Gleichung gibt, wenn im Nenner $\frac{k'_1}{k_2}$ neben $[O_2]$ vernachlässigt und $\frac{k'_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_5} = 2000$ gesetzt wird, die in der Tabelle unter k_1 verzeichneten Konstanten, die in der Tat vortrefflich konstant sind, ausser in der ersten Versuchsgruppe mit $[C_2H_2] \sim 65$. Auf diese Abweichung will ich gleich zurückkommen. Zunächst möchte ich zeigen, dass die beiden eben gemachten Annahmen in Wahrheit nur eine sind, die darin besteht, dass ein sehr kleiner Bruchteil der aktivierten Acetylenmolekeln ohne Reaktion mit Sauerstoff desaktiviert wird.

In der Gleichung ist k_3 die Konstante der Reaktion



Die ist viel grösser als k_5 , die weitaus meisten Molekeln des instabilen Peroxyds zerplatzen, ohne dass sie durch Stoss mit O_2 oder durch die Reaktion 4 oder 6 stabilisiert werden. Nach den für analoge Additionsreaktionen (z. B. $Br + Br \rightleftharpoons Br_2$) gemachten Erfahrungen ist $k_3:k_5$ für 1 mm Quecksilber als Konzentrationseinheit $\sim 10^6$.

Wenn nun $\frac{k'_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_5}$ den — natürlich durch Probieren gefundenen — Wert von 2000 hat, so ist $k'_1:k_2 = 2 \cdot 10^{-3}$. Die spontane Rückkehr

der aktivierten Aldehydmolekeln in den normalen Zustand ist daher neben der Reaktion mit Sauerstoff an sich verschwindend gering; aber weil $\frac{k_3}{k_5}$ so sehr gross ist, d. h. weil weitaus die meisten Molekeln des instabilen Peroxyds wieder unter Rückbildung von aktivierten Aldehydmolekeln zerfallen, oder weil die Ausbeute an Endprodukt bei der Umsetzung der letzteren mit Sauerstoff so sehr klein ist, macht sich diese kleine Konkurrenz zu ihr deutlich bemerkbar.

Es bleibt nun noch zu erörtern, warum die Messungen bei $[C_2H_2] \sim 65$ mm zu kleine Konstanten geben. Das liegt, wie mir scheint, an der besonderen Art der Versuchsanordnung, bei der das Gasgemisch immer nur für etwa 1 Minute im erhitzten Reaktionsraum sich befindet. Die Verfasser teilen mit, dass bei 174 mm C_2H_2 und 192 mm O_2 die Geschwindigkeit zurückgeht, wenn infolge grösserer Pumpgeschwindigkeit die Erhitzungszeit kleiner wird als etwa 30 Sekunden:

Erhitzungszeit:	50	12	18	37 Sekunden
$\frac{dx}{dt}$:	0.56	0.34	0.44	0.56

Es macht sich daher bei kleineren Verweilzeiten ein Induktionsstadium bemerkbar. Demgemäss sind die Versuche durchweg mit Zeiten von etwa 1 Minute gemacht worden. Aber das Induktionsstadium, das bei diesen Versuchen erst von etwa 30 Sekunden Verweilzeit ab stört, wird sicherlich bei geringerer Geschwindigkeit der Hauptreaktion sich über längere Zeiten hin auswirken, und wenn daher bei $[C_2H_2] \sim 65$ mm die Umsetzungsgeschwindigkeiten fünf- und zehnmal kleiner sind als bei den übrigen Messungen, so ist die ganze Erhitzungszeit durch das Induktionsstadium gestört und das um so mehr, je mehr zunehmende Sauerstoffkonzentration die Geschwindigkeit herabsetzt.

Diese Abweichung bei $[C_2H_2] \sim 65$ mm beruht daher sicherlich auf der hier ungeeigneten Versuchsanordnung und hat mit dem Wesen der Umsetzung nichts zu tun. Das wird vielmehr durch die benutzte Reaktionsfolge so befriedigend wiedergegeben, dass es lohnend erscheint, auch die absolute Geschwindigkeit der Reaktion zu diskutieren. Für den Zweck wollen wir die einfachere Gleichung benutzen, welche bei höheren Sauerstoffkonzentrationen den Vorgang beschreibt:

$$-\frac{d[C_2H_2]}{dt} = k_1[C_2H_2] \cdot \frac{2[C_2H_2] + [O_2] + 250}{[O_2] + 250};$$

die allgemeinere ist ja von dieser nicht erheblich verschieden. In ihr ist der Wert des Bruches wenig grösser als Eins, die Kettenlänge beträgt nur wenige Glieder, d. h. die gemessene Geschwindigkeit ist, mit einem Faktor wenig grösser als Eins multipliziert, die der Reaktion 1:



die einer monomolekularen Reaktion. Die lässt sich bekanntlich darstellen durch $k = B \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$, wo q die Aktivierungswärme ist und der Faktor B nach CHRISTIANSEN und KRAMERS¹⁾ um 10^{14} liegende Werte aufweist.

Die Aktivierungswärme ist nun bekannt. SPENCE und KISTIAKOWSKY geben für die der Gesamtreaktion, aus dem Temperaturkoeffizienten berechnet, 34700 cal, und da in dem neben $k_1 [C_2H_2]$ stehenden Bruch im Zähler und Nenner gleichartige, teilweise sogar identische Reaktionen stehen, deren absolute Geschwindigkeit nahezu die gleiche ist, so ist deren Aktivierungswärme gleich, und die gemessene Aktivierungswärme ist die der Reaktion 1, der Bildung von



Deren Konstante ist als Mittel der Tabelle 1 etwa $19 \cdot 10^{-4}$. Aber sie ist aus zwei Gründen umzurechnen. Sie gilt für Minuten statt für Sekunden, und sie gilt für die gesamte Gasmasse (von 674 cm³), während infolge der besonderen Versuchsanordnung nur ein Bruchteil (98 cm³ für Zimmertemperatur gemessen, 49 cm³ auf die Versuchstemperatur umgerechnet) im heissen Reaktionsraum sich befanden. Die wirkliche Konstante ist daher

$$k_1 \cdot \frac{674}{49} \cdot \frac{1}{60} = 10^{-3.4} \text{ sec}^{-1} = \mathfrak{k}_1.$$

Wir erhalten daher

$$\mathfrak{k}_1 = 10^{-3.4} = B \cdot e^{-\frac{q}{RT}} = 10^{9.4} \cdot 10^{-12.8}.$$

Der Faktor B ist kleiner als der mittlere von 10^{14} , aber er liegt doch noch in den anderweit vorkommenden Grenzen.

Eine vollkommene Übereinstimmung findet man, wenn man die Verhältnisse anders betrachtet. Die monomolekulare Reaktion vollzieht sich naturgemäss in zwei Stufen: a) Aufnahme der Aktivierungsenergie seitens der normalen Molekel und b) Umlagerung. Eben war a

¹⁾ CHRISTIANSEN und KRAMERS, Z. physikal. Ch. 105, 470. 1923.

als schnell angenommen (Gleichgewicht zwischen normalen und aktivierten Molekeln, wobei die Frage, wie diese schnelle Gleichgewichtseinstellung möglich ist, wie üblich offen blieb) und b als langsam. Nehmen wir umgekehrt an, dass b schnell erfolgt, dass jede aktivierte Molekel sich sogleich umlagert, so muss $k_1[C_2H_2]$ gleich der Geschwindigkeit der Aktivierung sein. Das gibt für die mittlere Acetylenkonzentration von 260 mm = $10^{-1.9}$ Mole/l:

$$10^{-3.4} \cdot 10^{-1.9} = 10^{-5.3} \text{ Mole/l} \cdot \text{sec}$$

werden umgesetzt,

$$\begin{aligned} \text{Stoßzahl} \cdot (\text{Konzentration})^2 \cdot e^{-\frac{q}{RT}} \\ = 10^{11.4} \cdot 10^{-3.8} \cdot 10^{-12.8} = 10^{-5.2} \text{ Mole/l} \cdot \text{sec} \end{aligned}$$

werden aktiviert. Die Übereinstimmung ist vollkommen. Aber die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion müsste jetzt dem Gesamtdruck proportional sein, und das ist sie nicht, auch wenn man ansetzt, dass das Zurückbleiben von k_0 bei kleinen Sauerstoffdrücken auf geringeren Gesamtdruck und nicht, wie oben geschehen, auf unvollkommene Ausnutzung des $HC \rightleftharpoons CH$ zurückzuführen wäre. Die Übereinstimmung gerade bei der benutzten Konzentration ist daher als ein Zufall zu betrachten um so mehr als die Berechnung der je Sekunde aktivierten Molekeln ohne Berücksichtigung der inneren Freiheitsgrade ausgeführt wurde, was nach unseren heutigen Kenntnissen sicherlich nicht statthaft ist.

Unsere Umlagerung des Acetylens, welche die Umsetzung einleitet und ihre Geschwindigkeit im wesentlichen bestimmt, hat daher die Charakteristika einer ganz normalen monomolekularen Reaktion.

Die Beobachtungen von SPENCE und KISTIAKOWSKY fügen sich nach dem Vorstehenden ganz ausserordentlich gut in das Schema, das uns zur Beschreibung der Oxydation des Acetaldehyds gedient hat und auf Grund des bescheidenen damals vorliegenden Versuchsmaterials verallgemeinernd übertragen war auf die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. Natürlich ist solche Verallgemeinerung, wie schon loc. cit. betont wurde, nicht ohne jede Modifikation möglich. Wir mussten hier mit einer bescheidenen Rückbildung der normalen Form des Acetylens neben der Umsetzung mit Sauerstoff rechnen, was beim Acetaldehyd ganz unnötig war, und mit kurzen Ketten, während sie dort sehr lang waren; man wird bestimmt nicht den gleichen Primärvorgang ansetzen können, wenn es sich etwa um Oxydation gesättigter

Kohlenwasserstoffe handelt, bei denen sich keine Doppelbindung „öffnen“ kann, und ähnliche Wandlungen werden immer nötig sein. Aber ich glaube, dass die am Acetaldehyd und jetzt ausgiebig am Acetylen gemachten Erfahrungen für die Deutung analoger Verbrennungen eine vorzügliche Führung abgeben werden, sobald einigermaßen vollständiges Versuchsmaterial vorliegt.

Zusatz bei der Korrektur.

Diese Deutung des Mechanismus der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe steht in einem gewissen Widerspruch mit der, die durch HABER und seine Mitarbeiter¹⁾ entwickelt worden ist. Bei dieser sind die Kettenglieder Atome und Radikale, die durch das Spektroskop mit aller Sicherheit nachgewiesen worden sind, wenn auch die Folge ihrer Umsetzungen noch nicht im einzelnen gedeutet werden konnte. Aber der Widerspruch ist nur scheinbar, in Wahrheit sind die beiden Reaktionsfolgen gleichberechtigte Teile der Verbrennung, sobald diese in der Flamme und in der Explosion lebhaft vor sich geht.

Unsere mit Molekeln operierende Folge ist an sich ein ruhiger Vorgang. Sie könnte, ohne ihren Charakter zu ändern, nur dadurch zur Explosion führen, dass die immer sich steigernde Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit ständig steigert, wie das in der klassischen Theorie der Explosion von VAN 'T HOFF vorgesehen war. Leichter vollzieht sich der Übergang zu kräftiger Explosion, wenn durch Übersteigerung dieser relativ ruhigen Reaktionen einzelne Molekeln weiter abgebaut werden und nun an die Stelle unserer kurzen und unverzweigten Ketten solche treten, die lang sind und bei denen die Gelegenheit zu Verzweigungen vorhanden ist. So wird bei höheren Temperaturen unsere Reaktionsfolge durch die von HABER abgelöst werden.

Diese Zweiteilung des Verbrennungsvorgangs kommt vortrefflich zum Ausdruck in Versuchen, die soeben von J. LORENTZEN²⁾ mitgeteilt worden sind. Nach ihnen explodieren Gemische von Pentan oder Hexan mit Luft entweder ruhig unter stetigem Anstieg des Druckes oder, bei günstigerer Mischung, in der Weise, dass von einem bestimmten Punkte der bis dahin dem ersten Fall entsprechenden Druck-Zeitkurve an eine sehr gesteigerte Druckvermehrung einsetzt,

¹⁾ Z. B. BONHOEFFER und HABER, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 263. 1928.

²⁾ J. LORENTZEN, Z. angew. Ch. **44**, 130. 1931. •

die dann mit Vibrationen und mit dem Ton des Klopfens verbunden ist. Zusatz der Klopffeinde Bleitetraäthyl und Eisencarbonyl, die nach Verbrennung als Oxydstaub eingeführt wurden, beeinflusste den ruhigen Druckanstieg nicht: unsere Reaktionen sind gegen Vermehrung der Wand wie gegen kleine Mengen oxydabler negativer Katalysatoren unempfindlich, ersteres weil sie homogene Gasreaktionen sind, letzteres als kurze Ketten, die nur durch grosse Mengen Zusätze beeinflusst werden könnten. Dagegen wurde der plötzliche Druckanstieg und das Klopfen unterdrückt, bei dem lange Ketten und ihre Verzweigung durch energiereiche Glieder kleinen Mengen negativer Katalysatoren wie einem wandreichen Staub Einfluss gewähren¹⁾.

Diese Zweiteilung des Verbrennungsprozesses gibt nun aber, wie mir scheint, auch einen Schlüssel für die Deutung der Tatsache, dass gesättigte Kohlenwasserstoffe klopfen können, Benzol nicht. Die ruhigen Reaktionen unseres Schemas führen nach der natürlich bei höheren Temperaturen schnell verlaufenden Zersetzung der Endprodukte unserer Gleichungen 4, 5, 6 zu Kohlenoxyd und Wasserstoff. Diese sind die wesentlichen Träger der Radikal- und Atomketten, und von denen ist der Wasserstoff weitaus der reaktionsfähigere. Er ist bei gesättigten Kohlenwasserstoffen reichlich vorhanden, bei Benzol sehr beschränkt, und so ist es plausibel, dass jene klopfen, dieses nicht. Das ist natürlich zunächst eine Vermutung, aber sie wäre durch den Versuch leicht zu prüfen. Ein Gemenge von Benzol und Wasserstoff als Brennstoff müsste zum Klopfen zu bringen sein.

Zusammenfassung.

Eine kürzlich anderweit publizierte Untersuchung über den Mechanismus der Oxydation von gasförmigem Acetaldehyd wird referiert. Das dort bewährte Schema des Vorgangs hatte sich geeignet erwiesen, auch die langsame Verbrennung von Acetylen, Äthylen und einigen anderen Verbindungen zu beschreiben, soweit die dafür vorliegenden Beobachtungen in Betracht kommen, die im wesentlichen orientierender Art waren.

¹⁾ Übrigens wirkten die Klopffeinde unverbrannt eingeführt gar nicht. Das steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von BERL und WINNACKER (Z. physikal. Ch. (A) 145, 161. 1929) und wäre näherer Erörterung wert. Für unsere Betrachtung ist das gleichgültig.

Es wird jetzt angewandt auf eine ausgiebige Untersuchung von SPENCE und KISTIAKOWSKY über die Oxydation von Acetylen. Diese führt zu drei verschiedenen Reaktionsprodukten, entsprechend drei allgemein für diese Vorgänge angenommenen Reaktionswegen. Durch die mitgeteilte analytische Bestimmung der drei Reaktionsprodukte werden daher die Geschwindigkeitskonstanten dieser drei Parallelreaktionen festgelegt und eine bestimmte Berechnung der Versuche zwangsläufig gefordert. Diese stimmt mit den Beobachtungen überein, ausser in zwei Fällen mit extremen Konzentrationsverhältnissen. In einem von ihnen (kleine Sauerstoffkonzentrationen) wird die Übereinstimmung durch eine im Wesen des Reaktionsschemas liegende Modifikation erzielt, im anderen (kleine Acetylenkonzentration) wird sie auf einen hier störend auftretenden Fehler der Versuchsanordnung zurückgeführt.

Werden die durch das benutzte Schema wiedergegebenen Reaktionen sehr lebhaft, so werden sie abgelöst durch die von BONHOEFFER und HABER nachgewiesenen Atom- und Radikalketten. Diese Zerteilung der Verbrennungsvorgänge lässt verschiedene am Explosionsmotor beobachtete Erscheinungen verstehen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Optische Untersuchungen am System Aldehyd—Alkohol.

Von

W. Herold und K. L. Wolf.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 1. 31.)

Es wird berichtet über Absorptionsmessungen an Lösungen von aliphatischen Aldehyden in Heptan, Wasser und verschiedenen Alkoholen, die ausgeführt wurden mit dem Ziele, dass sie Aufschluss geben sollten über Natur und Bildungsweise der unstabilen Hydrate und Alkoholate der Aldehyde. Die Ergebnisse sind in der Zusammenfassung am Ende der Arbeit zusammengestellt.

Einleitung.

Für den Mechanismus organischer Reaktionen spielen offensichtlich solche Zwischenprodukte eine besondere Rolle, welche infolge ihrer Instabilität leicht weiter reagieren unter Bildung der endgültigen Reaktionsprodukte. Ein typisches Beispiel für solche instabilen Zwischenprodukte sind die Monoalkoholate und Hydrate der Aldehyde.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen über die Einwirkung von Alkohol auf Aldehyd behandeln fast alle die Reaktion unter dem Einfluss von Katalysatoren. Die einzige grössere bekannte Untersuchung an reinen Stoffen ist eine Arbeit von H. L. DE LEEUW aus dem Jahre 1911¹⁾. DE LEEUW untersuchte Dichte, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Brechungsexponenten, Viscosität und Reaktionswärme von Acetaldehyd—Äthylalkohol-Systemen vom molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1. Er fand, dass die von ihm für die verschiedenen Untersuchungsreihen aufgestellten Diagramme in jedem Fall mit Sicherheit auf eine Verbindung aus 1 Mol Aldehyd und 1 Mol Alkohol hinweisen, während das Auftreten einer Verbindung aus 1 Mol Aldehyd und 2 Mol Alkohol nur aus dem Siedepunkt- und Schmelzpunkt-diagramm eindeutig gefolgert werden kann und bei den anderen Messungen lediglich angedeutet ist.

Die übrigen neueren Arbeiten können für die vorliegende Untersuchung nur als qualitatives Vergleichsmaterial herangezogen werden, da die als Katalysatoren benutzten Säuren und leichtlöslichen Salze infolge ihres Hydratationsbestrebens das durch die Reaktion gebildete Wasser mehr oder weniger fest binden und deshalb vielleicht nicht

¹⁾ H. L. DE LEEUW, Z. physikal. Ch. 77, 284. 1911.

lediglich als Katalysatoren angesprochen werden dürfen¹⁾. Mit Sicherheit scheint sich aus diesen Arbeiten für die neben der *CO*-Gruppe keine stärker polare Gruppe enthaltenden einwertigen aliphatischen Aldehyde das [zunächst auffallende²⁾] Resultat zu ergeben, dass das Gleichgewicht der Acetalbildung mit nichtsubstituierten, einwertigen, aliphatischen Alkoholen (und nur solche Systeme behandelt die vorliegende Untersuchung) um so mehr zugunsten des Acetals verschoben ist, je besser die *CO*-Gruppe abgeschirmt ist.

Sowohl die Untersuchungen über Acetalbildung als auch die Arbeiten über Verseifung der Acetale rechnen mit Halbacetal als Zwischenprodukt: solche Monoalkoholate sind aber nicht isolierbar. Bekannt sind lediglich die Monoalkoholate solcher Aldehyde, welche ausser der *CO*-Gruppe noch eine oder mehrere andere polare Gruppen enthalten³⁾, und die auch als einzige definierte Hydrate bilden. Bei der Deutung von Reaktionen finden sich aber vor allem in letzter Zeit öfter Beispiele gerade für das Auftreten von nichtisolierbarem Hemi-acetal⁴⁾.

Die intermediäre Halbacetalbildung ist also schon durch die Ergebnisse der präparativen organischen Chemie wahrscheinlich gemacht. Ganz offen bleibt indessen die Frage, ob Halbacetale (und Hydrate) echte Valenzverbindungen oder Doppelmoleküle (Dipolanlagerungskomplexe) sind. Diese Frage lässt sich entscheiden durch Messung der

¹⁾ Die Frage, ob die von ADKINS benutzten Säuren und Salze rein katalytisch oder auch durch Bindung von Wasser die Reaktion beeinflussen, liesse sich entscheiden durch Verwendung stark verschiedener Mengen des Katalysators. Wirkt dieser auch wasserentziehend, so müsste die Gleichgewichtslage mit wachsender Katalysatormenge zugunsten der Acetalbildung verschoben werden. Soweit sich überblicken lässt, hat ADKINS dies nicht untersucht. ²⁾ Man hat dabei zu bedenken, dass die bessere Abschirmung der Aldehyde einerseits die Acetalbildung erschwert, andererseits aber auch die Zersetzung des einmal gebildeten Acetals. Daran sieht man sofort, dass der Zusammenhang zwischen Abschirmung des Aldehyds und Acetalausbeute komplizierterer Art ist. Die geringere Tendenz der Ketone zur Acetalbildung ist ebenso zu verstehen. Denn, dass der bei den Aldehyden an der *CO*-Gruppe sitzende *H*-Kern bei den Ketonen durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt ist, ist sowohl für die hin- wie für die rücklaufende Reaktion von Bedeutung. ³⁾ So kann die von MEERWEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 999, 1929) untersuchte Bildung von unsymmetrischem Chlormethyläthylacetal aus Diazomethan und alkoholischer Chlorallösung nur durch Annahme des Chloralmonoalkoholats als Zwischenstufe gedeutet werden. ⁴⁾ Nach MILAS (J. Am. chem. Soc. 50, 493, 1928) entstehen bei der Oxydation der Alkohole primär Halbacetale, die ihrerseits weiter oxydiert Ester geben.

Lichtabsorption dieser Substanzen. Ist nämlich die Absorptionskurve der reagierenden polaren Gruppe nach der Umsetzung nur maximal einige 100 cm^{-1} verschoben und die Struktur der Kurve im wesentlichen erhalten, so liegt ein Anlagerungsprodukt vor; absorbiert das Endprodukt der Reaktion in einem ganz anderen Wellenlängenbereich, so haben wir chemische Bindung. Bei den Aldehyden würde durch Halbacetal- bzw. Hydratbildung, falls diese in echter Valenzbindung besteht, die C=O -Bindung in eine Hydroxyl- und eine Ätherverbindung bzw. in zwei Hydroxylbindungen verwandelt, deren erste Anregungsstufe so weit im kurzwelligigen Gebiet liegt, dass sie normalerweise mit den üblichen Ultraviolett-spektrographen nur noch schwer erfasst werden kann, während die C=O -Gruppe in den aliphatischen Ketonen und Aldehyden selektive Absorption bei etwa 34000 bis 35000 cm^{-1} zeigt. Verschwinden dieser C=O -Absorption würde also das Auftreten neuer Valenzbindungen bedeuten. Die Tatsache, dass dieser Effekt im Falle des Chloralhydrats von S. A. SÉNOUR²⁾ und für verschiedene Chloralmonoalkoholate von G. VOLKERT³⁾ nachgewiesen ist⁴⁾, beweist also, dass die Hydrate und Halbacetale des Chlorals echte Valenzverbindungen sind. Für die nichtsubstituierten Aldehyde gilt, wie im folgenden gezeigt wird⁵⁾, dasselbe, nur dass die Bildungswärmen kleiner sind, das Gleichgewicht also mehr zu Ungunsten des Kondensationsprodukts verschoben ist und dieses merklich nur bei Überschuss des einen Reaktionspartners besteht, d. h. in Lösung.

Für Untersuchungen an verdünnten Aldehydlösungen in Alkoholen müssen wir erwarten, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Aldehyd und Monoalkoholat, wegen des grossen Alkoholüberschusses vielleicht auch ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden und dem

¹⁾ Für einen Fall eines substituierten Aldehyds hat MEERWEIN (loc. cit.) gezeigt, dass sowohl das Hydrat wie das Alkoholat echte Valenzverbindungen sind. Im Gegensatz dazu hatten PREIFFER (Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 303) und ARNDT-EISTER-BENDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1121, 1928) die Ansicht vertreten, dass Komplexverbindungen vorlägen. Über unsubstituierte Aldehyde war definitiv noch nichts bekannt. ²⁾ S. A. SÉNOUR, J. Chim. physique **1929**, 665.

³⁾ Noch nicht veröffentlichte Messungen mit G. VOLKERT.

⁴⁾ Dieser optische Beweis ist einfacher und noch überzeugender als der in einem Fall von MEERWEIN (loc. cit.) erbrachte. ⁵⁾ Kurz behandelt wurden diese Fragen bereits früher [K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 124, 1929]. Etwa zur gleichen Zeit wies auch SÉNOUR (loc. cit.) auf den Einfluss der Hydratbildung auf die Absorption der Aldehyde in wässriger Lösung hin.

Vollacetal einstellt¹⁾. Ob letzteres zutrifft, lässt sich trotz der wasserbindenden Wirkung der niederen Alkohole auf Grund der bisher veröffentlichten Arbeiten nicht sicher sagen, da das Ergebnis der Arbeiten DE LEEUWS ebensogut eine geringe Acetalkonzentration als auch einen weniger stabilen Assoziationskomplex aus 1 Mol Halbacetal und 1 Mol Alkohol bedeuten kann, und die Arbeiten mit Katalysator keine Aussage gestatten, da selbst wenn es sich um echte Katalysatoren handelt, die Reaktion ohne diese unendlich langsam verlaufen kann²⁾. Ausserdem ist in diesen Arbeiten nach den bekannten Titrationsmethoden lediglich die Menge des gebildeten Acetals bestimmt. Es fehlt eine Methode, welche gestattet festzustellen, wie sich der nicht in das Acetal umgewandelte Teil auf Aldehyd, Hydrat und Halbacetal verteilt. Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, wie durch Absorptionsmessungen der jeweils vorhandene Aldehyd bestimmt, also durch Kombination mit einer geeigneten Titration eventuell auch das Mengenverhältnis von Aldehyd zu Acetal zu (Hydrat + Monoalkoholat) festgestellt werden kann.

Art der Messung.

Ein Vergleich der Absorptionsmessungen an Ketonen, Säuren und Aldehyden (letztere in Heptan) zeigt, dass die der ersten Anregungsstufe zukommende selektive Absorption der CO-Gruppe in einem engbegrenzten Wellenlängenbereich liegt und von charakteristischer Höhe ist, von einer Änderung der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes also nur wenig beeinflusst wird. Im Molekül stark benachbarte polare Gruppen oder Doppelbindungen bewirken etwas grössere Veränderung. Auch die Solvation in Lösungsmitteln mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten bzw. Dipolmomenten hat nur geringen Einfluss ($\Delta\nu = \text{einige } 100 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta \log k = 0.15$)³⁾.

¹⁾ In der präparativen Chemie wird meist angenommen, dass Acetalbildung bei Abwesenheit von Katalysatoren nicht möglich ist. Diese Ansicht gründet sich jedoch nicht auf Untersuchungen so verdünnter Lösungen, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Es wäre immerhin denkbar, dass ein Gleichgewicht besteht, das so stark zuungunsten der Acetalbildung liegt, dass merkliche Mengen Acetal erst bei grossem Überschuss an Alkohol entstehen, dessen Konzentration mit der zweiten Potenz in das Massenwirkungsgesetz eingeht. ²⁾ Das wäre eine gehemmte Reaktion, d. h. zur Bildung des Endprodukts ist eine Aktivierung erforderlich, die bei Verwendung von einem Katalysator mehr in den Energiebereich der Reaktionstemperatur verschoben wird, weil etwa der Katalysator eine Deformation der reagierenden Gruppen bewirkt. ³⁾ Siehe K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) 2, 39. 1928. K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physikal. Ch. (B) 5, 124. 1929.

Ein so schwacher Einfluss der Lösungsmittel wird aber nur beobachtet, wenn Solvens und gelöster Stoff nicht miteinander reagieren.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn solche Reaktionen wie bei den alkoholischen Aldehydlösungen möglich sind. Dann ist folgendes zu erwarten: Zunächst wird der Aldehyd solvatisiert, wodurch eine Violettverschiebung und Erhöhung der Kurve¹⁾ gegenüber der Absorption in Heptan bewirkt wird. Diese solvatisierten Moleküle bilden weiter Aldehydmonoalkoholat und eventuell Acetal, deren Hydroxyl- und Äthersauerstoff soweit im kurzwelligen Gebiet des Spektrums absorbiert²⁾, dass keine Überlagerung mit der Absorptionskurve der CO-Gruppe eintritt. Die Zahl der im Absorptionsgebiet der CO-Gruppe absorbierenden Resonatoren nimmt also infolge dieser Reaktion ab, d. h. der Extinktionskoeffizient ε wird geringer. Bestimmt man den molaren Extinktionskoeffizienten k unter Zugrundelegung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes³⁾ zu

$$k = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{c \cdot d},$$

so gewinnt man durch Messung der ε -Werte zu verschiedenen Zeiten die Möglichkeit einer Konzentrationsbestimmung des noch vorhandenen Aldehyds. Es lässt sich nämlich k , falls die Konzentration sich mit der Zeit ändert, durch Messung zur Zeit Null bestimmen nach der Gleichung:

$$k = \frac{\varepsilon_0}{c_0}.$$

¹⁾ Siehe Anmerkung 3, S. 168.

²⁾ Absorptionsmessungen an Hydraten, Acetalen und Chloralmonoalkoholaten, die dies zeigen, liegen vor bzw. wurden besonders ausgeführt. Messungen an Chloralhydrat und -alkoholat stammen von SCHOU (loc. cit.) und VOLKERT (loc. cit.). Absorptionsmessungen an Acetalen wurden im Rahmen dieser Arbeit ausgeführt und ergaben keine Absorption bis 2200 Å und $\log k = -2$.

³⁾ ε ist definiert durch $\varepsilon = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{d}$. Es bedeuten: J_0 die Intensität des einfallenden, J die des in derselben Richtung ausfallenden Lichtes, d die Dicke der absorbierenden Schicht in Zentimetern und c die Konzentration in Mol pro Liter, und zwar c_0 die eingewogene Konzentration, also die Anfangskonzentration und c_t die Konzentration zur Zeit t nach Ansetzen der Lösung. ε_t ist der Extinktionskoeffizient zur Zeit t . Die Untersuchung erstreckt sich fast nur auf verdünnte Lösungen, für die das LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt (vgl. RICE, J. Am. chem. Soc. 42, 727. 1920 und Pr. Roy. Soc. (A) 91, 76. 1928).

Durch Messung der ε -Werte ergibt sich die jeweilige Konzentration c_t nach der Gleichung:

$$c_t = \frac{\varepsilon_t}{k}$$

In den folgenden Tabellen ist $\frac{\varepsilon_t}{c_0}$ mit k' bezeichnet. Folglich ist

$$c_t = c_0 \cdot \frac{k'}{k_0}$$

Die Konzentration an Aldehyd während oder nach der Reaktion ist in dieser Weise optisch messbar unter der Voraussetzung, dass das Reaktionsprodukt kein wesentlich grösseres oder leichter zugängliches Dipolmoment besitzt als das Lösungsmittel. Diese Forderung ist für das Halb- und Vollacetal erfüllt¹⁾. Lediglich das Wasser würde (soweit es nicht direkt Hydrat bildet) eine geringe Erhöhung von k' bewirken, die gemessene Konzentration c_t also grösser erscheinen lassen, als in Wirklichkeit zutrifft. Die Überhöhung der Extinktionskurve in Wasser gegenüber den Alkoholen ist aber so gering und die Konzentration des eventuell gebildeten Wassers²⁾ unter den untersuchten Bedingungen so niedrig, dass der hierdurch bewirkte Fehler innerhalb der für Absorptionsmessungen gültigen Fehlergrenzen (0.02 im $\log k$) liegt. Es bleibt lediglich noch die Möglichkeit, dass das absorbierte Licht die Reaktion beeinflusst, was bei *i*-Propanol tatsächlich beobachtet wurde³⁾. Aber auch dadurch bedingte Fehler lassen sich, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, leicht feststellen und ausschalten.

In der Absorptionsmessung haben wir also eine Methode, die Aldehydkonzentration nach der Reaktion mit Alkohol oder Wasser und, wenn die Umsetzung mit messbarer Geschwindigkeit erfolgt, auch während der Reaktionsdauer (nach einem im experimentellen Teil näher entwickelten Verfahren) mit grosser Genauigkeit festzustellen, ohne durch chemische Prozesse in die Umsetzung selbst einzugreifen, wie dies bei den Titrations- oder Fällungsmethoden der Chemie der

¹⁾ Moment von Wasser = $1.87 \cdot 10^{-18}$, Propanol = $1.65 \cdot 10^{-18}$, Dipropylpropionylacetal = $1.35 \cdot 10^{-18}$ (noch nicht veröffentlichte Messung mit G. VOLKERT), Propionaldehyd = $2.4 \cdot 10^{-18}$ und des Halbacetals = 1.2 bis $1.5 \cdot 10^{-18}$ (abgeschätzt).

²⁾ Näheres über den Einfluss des Wassers siehe im nächsten Abschnitt. ³⁾ Bei den anderen untersuchten Aldehyd—Alkohol-Systemen (ausser denen mit Tertiärbutanol) verläuft die Reaktion so schnell, dass ein katalytischer Einfluss des Lichtes sich nicht messbar äussert.

Fall ist. Bei Messungen während der Reaktion hat die optische Methode ausserdem den Vorteil, dass wirklich die Konzentration gemessen wird, die im gewünschten Zeitpunkt vorhanden ist, während bei den chemischen Verfahren vorausgesetzt wird, dass die Umsetzung zu der betreffenden Zeit durch irgendeine chemische Reaktion völlig abgebremst wird.

Untersuchungen am System Propionaldehyd—Propanol.

Untersucht wurde zunächst Propionaldehyd¹⁾. Fig. 1, 1 bringt die Absorptionskurve des Propionaldehyds in Heptan: ν_{\max} bei 34460 cm^{-1} und $\log k_{\max} = 1.25$ ²⁾. Der Aldehyd zeigt also die normale Absorption der C=O -Gruppe (34000 bis 35000 cm^{-1} und $\log k_{\max} = 1.2$ bis 1.3 bei den Ketonen).

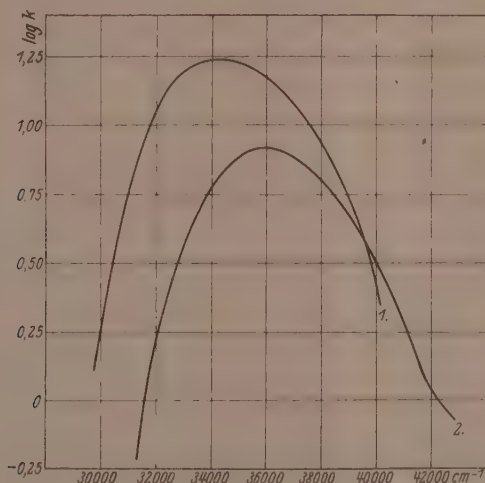


Fig. 1. Absorptionskurve von Propionaldehyd: 1. in Heptan. 2. in Wasser.

Für die 0.1618 mol. Lösung des gleichen Aldehyds in Propanol³⁾ ergibt sich eine Zeitabhängigkeit der Aldehydkonzentration. In Tabelle 1 sind die nach der im vorigen Abschnitt entwickelten Formel

¹⁾ Reinigungsmethoden der Substanzen und Lösungsmittel siehe Abschn. 5. Was speziell den möglichen Gehalt des Aldehyds an Säure betrifft, so wurde durch Absorptionsmessung festgestellt, dass unter den hier vorliegenden Bedingungen weniger als 1 Millimol Säure pro Liter Lösung vorhanden sind. ²⁾ Tabelle siehe experimentellen Teil. ³⁾ Alle Messungen sind bei Zimmertemperatur ($18 \pm 2^\circ\text{C}$) gemacht.

berechneten Konzentrationen des Aldehyds während des Reaktionsverlaufs in Prozenten der Anfangskonzentration zusammengestellt¹⁾. Wir bemerken eine stetige Abnahme der Aldehydkonzentration und Einstellen eines Gleichgewichts bei 12·4 % der Anfangskonzentration; die Lage dieses Gleichgewichts, das nach etwa 1 Tag erreicht war, blieb während mehrerer Monate unverändert.

Fig. 2, 2 bringt die Änderung der Aldehydkonzentration mit der Zeit, Fig. 2, 1 die Zeitabhängigkeit des Logarithmus der Konzentration.

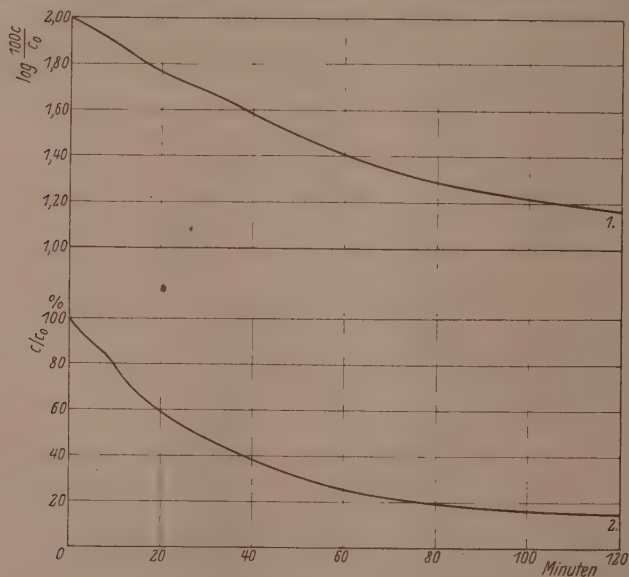


Fig. 2. Reaktionsverlauf im System Propionaldehyd-Propanol.

Die Kurven zeigen zwischen 5 und 10 Minuten einen Wendepunkt, der zunächst durch die Annahme gedeutet wurde, dass aus Aldehyd und Alkohol Halbacetal entsteht, welche Reaktion aber verhältnismässig rasch nur bis zu einem für das Halbacetal ungünstigen Gleichgewicht führen sollte. Das Halbacetal würde dann weiter reagieren zum Vollacetal, das im Gleichgewicht den Hauptteil des Reaktions-

¹⁾ Die Höhe zur Zeit Null ist extrapoliert und stimmt gut mit der aus der Verschiebung und Überhöhung der Ketone zu erwartenden Höhe: $\log k = 1.26$ bis 1.28 überein.

Tabelle 1¹⁾. Aldehydkonzentration der 0.1618 mol. Lösung von Propionaldehyd in Propanol als Funktion der Zeit vom Ansetzen der Lösung an gerechnet.

Nach Minuten	$\log k'_{\max}$	$\log \frac{100 c_t}{c_0}$	$\frac{100 c_t}{c_0}$
0	1.27	2.00	100
3	1.24	1.97	93 $\frac{1}{2}$
5	1.22	1.95	89
7	1.21	1.94	86
7.2*	1.21	1.94	86
9	1.18	1.91	81 $\frac{1}{2}$
10.7*	1.15	1.88	76
11	1.15	1.88	75
13	1.12	1.85	71
13.6*	1.11	1.84	69
15	1.09	1.82	66
18	1.06	1.79	61 $\frac{1}{2}$
21	1.03	1.76	57 $\frac{1}{2}$
24	1.00	1.73	54 $\frac{1}{2}$
24.2*	1.00	1.73	54
27	0.97	1.70	50
30	0.95	1.68	48
30.4*	0.95	1.68	47 $\frac{1}{2}$
35	0.90	1.63	43
40	0.85	1.58	38
40.4*	0.85	1.58	37 $\frac{1}{2}$
44.5*	0.81	1.54	35
45	0.81	1.54	34 $\frac{1}{2}$
50	0.76	1.49	31
55	0.72	1.45	28
60	0.68	1.41	26
68.5*	0.61	1.34	22
93.5*	0.51	1.24	17 $\frac{1}{2}$
∞	0.36	1.09	12.4

produkts darstellen würde. Dabei entstünden aber, vorausgesetzt, dass überhaupt neben Alkoholat Acetal gebildet wird, aus Aldehyd und Wasser nicht nur Assoziationskomplexe, sondern auch Hydratmoleküle als instabile chemische Verbindung in grösserer Menge, wie sich aus der optischen Untersuchung einer 0.1622 mol. Lösung des Propionaldehyds in Wasser (Fig. 1, 2) zahlenmässig belegen lässt.

1) Über die Bedeutung der mit * bezeichneten Werte siehe experimentellen Teil.

Das Maximum dieser Kurve liegt bei 36040 cm^{-1} , wie aus der Verschiebung der Ketone zu erwarten war; die Höhe beträgt aber nur 0.92 im $\log k$ gegenüber der abgeschätzten¹⁾ von 1.31. D. h. beim Lösen des Aldehyds wird dieser solvatisiert (Verschiebung) und zum Teil in Hydrat umgewandelt, das in dem Absorptionsbereich der C=O-Gruppe nicht absorbiert²⁾. Die Konzentration des freien Aldehyds wäre danach num. $\log(2 + 0.92 - 1.31) = 41 (\pm 2)\%$ der Aldehydanfangskonzentration.

Im Falle der Vollacetalbildung wäre zwar nur wenig Wasser vorhanden (ebensoviel wie Vollacetal), die Wahrscheinlichkeit der Hydratbildung nach dem Massenwirkungsgesetz also kleiner als in reinem Wasser. Nun ist die Affinität der Bildung von Assoziationskomplexen eine Funktion von Grösse des Moments und Entfernung bzw. Zugänglichkeit der polaren Gruppen, d. h. deren sterischen Abschirmung. Das Moment des Propylalkohols ist aber kleiner als das des Wassers und des Propionaldehyds, ferner ist der Propylalkohol erheblich besser abgeschirmt als das Wasser, so dass unter sonst gleichen Bedingungen die Bildung von Aldehyd-Wasserkomplexen bevorzugt ist gegenüber den Komplexen Aldehyd-Alkohol und Alkohol-Wasser. Dies wird bestätigt durch Messungen von SCHEIBE³⁾, welche zeigen, dass in einem Alkohol-Wassergemisch die Verteilung der Ketone auf beide Komponenten nicht proportional deren Konzentration ist, sondern dass die Bildung des Komplexes Keton-Wasser bevorzugt wird. Da also einmal das Wasser sich mit Vorliebe an Aldehyd anlagert, ausserdem die Umwandlung des Aldehyd-Wasserkomplexes in Halbacetal bzw. Acetal eine Zeitreaktion ist, die Hydratbildung nach unseren Messungen aber momentan verläuft⁴⁾, wäre für die Aldehyd-Alkohollösung trotz der geringen Zahl der Wassermoleküle anzunehmen, dass diese zu einem erheblichen Teil Hydrat bilden.

1) Die Verschiebung der Absorption der wässrigen gegen die Heptanlösung beträgt 1600 cm^{-1} wie bei Methyläthylketon, bei dem die Überhöhung in wässriger Lösung 0.07 im $\log k$ beträgt gegen den $\log k$ der Heptanlösung. Daher wurde $1.25 + 0.07 = 1.32$ als Höhe der Absorptionskurve von Propionaldehyd in Wasser angenommen; die Abstufung des $\log k$ in der Reihe der homologen Alkohole lässt 1.30 für die wässrige Lösung erwarten. Angenommen wurde daher 1.31 ± 0.02 .

2) Vgl. den vorigen Abschnitt. 3) SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 596. 1925.

4) Vom Beginn der ersten Messung an, d. h. 2 Minuten nach dem Zusammengeben von Aldehyd und Wasser, war keine Verschiebung des Hydratgleichgewichts feststellbar. Wenn bei konzentrierteren Lösungen sich doch eine Zeitabhängigkeit ergeben sollte, so liesse sich nicht ohne weiteres entscheiden, wie weit dies eine Frage der Lösungsgeschwindigkeit, d. h. der Bildung der Solvatkomplexe ist, die ja von der Diffusionsgeschwindigkeit beider Stoffe abhängt.

Es wäre also bei einer eventuellen Acetalbildung mit merklichen Mengen Aldehydhydrat zu rechnen, die ihrerseits den Reaktionsverlauf beeinflussen könnten. Um Anhaltspunkte zu erhalten, ob und in welcher Menge Acetal und Wasser gebildet wird, wurden Titrationsen ausgeführt, die auf jeden Fall zeigen, dass, wenn überhaupt Acetal gebildet wird, dies nur in geringer Menge vorhanden ist¹⁾. Die obige Deutung des Reaktionsverlaufs ist also unzulässig; die notwendige Folgerung ist die Annahme eines anderen Reaktionsmechanismus.

Zur weiteren Aufklärung dieser Frage wurde zunächst geprüft, ob Zusatz von Acetal die Reaktion überhaupt beeinflusst (unter Bedingungen, wie sie bei der Umsetzung möglich sind), was bedeuten würde, dass das Acetal in die Reaktion eingeht. Ein Zusatz von 0.1618 Mol Dipropylpropionylacetal zu der 0.1618 mol. Propionaldehydlösung in Propanol ergab eine deutliche Verzögerung der Aldehydabnahme. Danach übt das Acetal einen Einfluss aus, müsste also als Reaktionspartner auftreten. Es wurde daher versucht, aus reinem Acetal und Wasser in Propanollösung Aldehyd zu erhalten. Zu dem Zweck wurden je 0.1618 Mol Wasser und Dipropylpropionylacetal in Propanol gelöst zu 1 Liter; aber selbst nach mehreren Tagen war nicht die geringste Menge Aldehyd feststellbar (0.5 Millimol pro Liter, also etwa 0.2% der Ausgangsmenge hätte mit der optischen Methode bemerkt werden müssen). Wenn trotzdem bei der Reaktion zwischen Aldehyd und Alkohol Acetal auftreten sollte und ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in dem noch Aldehyd vorhanden ist, so kann das Ausbleiben der rückläufigen Reaktion in dem zuletzt genannten Versuch nur dadurch erklärt werden, dass bei der Acetalbildung ein Katalysator vorhanden ist, oder die Acetalbildung durch ein anderes Reaktionsprodukt des Aldehyds abgebremst wird. Als Katalysator käme in dem optisch reinen Aldehyd und dem gut durchlässigen Alkohol nur die eventuell im Aldehyd enthaltene Propionsäure in Frage (die weniger als 1 Millimol pro Liter Lösung betrug). 0.1618 Mol Propionsäure sind aber, wie durch besondere Messung festgestellt wurde, ohne Einfluss auf die Reaktion. Um zu untersuchen, ob ein Reaktionsprodukt des Aldehyds mit Wasser oder Alkohol die Reaktion beeinflusst, wurde zu dem oben erwähnten Acetal—Wasser—Alkoholgemisch einmal die gleiche, das andere Mal die doppelte Menge einer 0.1618 mol. Lösung von Propionaldehyd in Propanol zugegeben und nach 24 Stunden festgestellt, wieviel Aldehyd vorhanden war.

Verläuft unter den Versuchsbedingungen die rückläufige Reaktion vollständig zum selben Gleichgewicht, so müsste beide Male 12.4% Aldehyd (bezogen auf 0.1618 Mol als Anfangskonzentration), setzt sie überhaupt nicht ein, so müsste im ersten Falle 6.2%, im zweiten Falle 8.3% Aldehyd gefunden werden, da, wie später ausgeführt, der Prozentgehalt des restlichen Aldehyds bezogen auf die Anfangskonzentration in verdünnten Lösungen unabhängig ist vom Grad der Verdünnung. Der Versuch ergibt im ersten Falle 9.1%, im zweiten Falle 11.8%. Unter der Voraussetzung, dass der vorhandene Aldehyd das richtige Gleichgewicht ergeben hat (12.4% der nach der Verdünnung geltenden Anfangskonzentration an Aldehyd),

¹⁾ Vgl. den Abschnitt über Titration.

hatte sich also das Acetal im ersten Falle zu 47%, im zweiten Falle zu 85% an der rückläufigen Reaktion beteiligt¹⁾. Nach diesen Ergebnissen zu urteilen, würde die Zersetzung des Acetals durch ein Reaktionsprodukt des Aldehyds mit Alkohol oder Wasser begünstigt. Als solches käme vor allem das Aldehydhydrat in Frage, dessen Konzentration im zweiten Falle grösser ist als im ersten.

Von Interesse ist noch die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Anfangskonzentration des Aldehyds. Tabelle 2 zeigt, dass der Prozentgehalt an restlichem Aldehyd konstant ist für verdünntere als 2 mol. Lösungen (also wahrscheinlich solange soviel Alkohol vorhanden ist, dass die anderen Reaktionspartner sich in einem homogenen Alkoholmedium befinden).

Tabelle 2. Einfluss der Konzentration auf das Gleichgewicht
Propionaldehyd—Propanol.

Anfangs- konzentration des Aldehyds	$\log k'_{\max}$	Restlicher Aldehyd in Prozent der Anfangskonzentration
0.1618	0.36	12.4
0.500	0.36	12.4
1.000	0.36	12.4
2.000	0.36	12.4
3.000	0.47	15.9
4.000	0.63	23
6.000	0.72	29
reiner Aldehyd	1.27	

Andere Aldehyd—Alkohol-Systeme.

Die weitere Untersuchung betrifft 0.1618 mol. Lösungen von Propionaldehyd in Methanol, Äthanol und Butanol, deren Aldehyd-gehalt während der Reaktion durch Absorptionsmessungen festgestellt wurde. Die Tabellen 3 bis 5 enthalten die gefundenen $\log k'_{\max}$ sowie die hieraus berechnete Aldehydkonzentration in Prozenten der Anfangskonzentration und ihren Logarithmus. Letztere beiden sind in Fig. 3 eingetragen. Wir sehen, dass die Reaktion mit wachsender Abschirmung des Alkohols langsamer verläuft und zu Gleichgewichten mit steigendem Aldehydgehalt führt. Alle Kurven mit Ausnahme derjenigen der Methanollösung, in welcher die Reaktion

¹⁾ Es ist die Menge gefundenen Aldehyds 9.1%, davon aus der Aldehyd-lösung $\frac{1}{2} \cdot 12.4\% = 6.2\%$, bleiben 2.9%, während $\frac{1}{2} \cdot 12.4\% = 6.2\%$ aus der Acetal-lösung zu erwarten sind. 2.9 sind von 6.2 aber 47%. Ebenso im zweiten Falle: $11.8 - \frac{2}{3} \cdot 12.4 = 3.5$ sind 85% von $\frac{1}{3} \cdot 12.4$.

zu schnell verläuft, um Feinheiten der Kurve erkennen zu lassen, zeigen den charakteristischen Wendepunkt. In *i*-Propanol¹⁾ und in *t*-Butanol²⁾ wurden nur die Gleichgewichte festgestellt. Eine nähere Diskussion der Gleichgewichte folgt weiter unten.

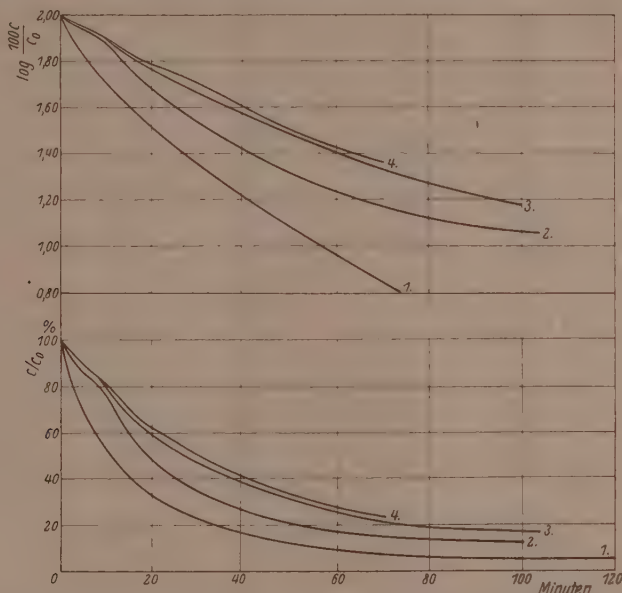


Fig. 3. Aldehydgehalt (in Prozent der Anfangskonzentration) und Logarithmen der Aldehydkonzentration der 0.1618 molaren Lösungen von Propionaldehyd in: 1. Methanol, 2. Äthanol, 3. *n*-Propanol, 4. *n*-Butanol.

¹⁾ Hier zeigt sich in der Reaktionsgeschwindigkeit ein deutlicher Einfluss der Belichtung. Da dieser photochemische Effekt später eingehend untersucht werden soll, ist von einer genauen Verfolgung des Reaktionsverlaufs in dieser Arbeit Abstand genommen. Bei der Bestimmung des Gleichgewichts wurde der Photoeffekt in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise eliminiert.

²⁾ *t*-Butanol wird bei 25° fest, lässt sich aber leicht unterkühlen; wir haben daher das Gleichgewicht der unterkühlten Lösung gemessen. Eine Untersuchung des Reaktionsverlaufs in einer solchen Lösung scheiterte an den grossen Schwankungen der Messergebnisse, die auf die anormalen Zustände bei Unterkühlung zurückzuführen sind. Festgestellt wurde lediglich, dass die Einstellung des Gleichgewichts mehrere Tage dauert, während die anderen Lösungen sich nach 24 Stunden nur noch wenig verändern.

Tabelle 3. Propionaldehyd in Methanol (0.1618 mol.).

Nach Minuten	$\log k'_{\max}$	$\log \frac{100 c_t}{c_0}$	$\frac{100 c_t}{c_0}$
0	1.28	2.00	100
3	1.16	1.88	76 ¹ / ₂
5	1.10	1.82	66 ¹ / ₂
9*	1.01	1.73	54
10	0.99	1.71	51
13.5*	0.91	1.63	42
15	0.89	1.61	40 ¹ / ₂
16.5*	0.85	1.57	37
19*	0.81	1.53	34
20	0.79	1.51	32
22.5*	0.75	1.47	29
28	0.71	1.34	22
31	0.61	1.33	21 ¹ / ₂
34.5*	0.55	1.27	19
40	0.49	1.22	16 ¹ / ₂
41.5*	0.45	1.17	14 ¹ / ₂
50	0.36	1.08	12
76	0.05	0.77	5.8
∞	0.98 ⁻¹	0.70	5.0

Tabelle 4. Propionaldehyd in Äthanol (0.1618 mol.).

Nach Minuten	$\log k'_{\max}$	$\log \frac{100 c_t}{c_0}$	$\frac{100 c_t}{c_0}$
0	1.28	2.00	100
3	1.23	1.96	90
5	1.21	1.94	86
7	1.19	1.92	82
9	1.16	1.89	77
9.7*	1.15	1.88	75
11	1.13	1.85	71
12.5*	1.09	1.82	65 ¹ / ₂
13	1.09	1.82	65
15	1.04	1.77	59
20	0.95	1.68	47 ¹ / ₂
24*	0.91	1.64	43
25	0.88	1.60	40
30	0.81	1.54	34 ¹ / ₂
30.2*	0.81	1.54	34
35	0.77	1.49	31
39.3*	0.71	1.43	27
40	0.69	1.42	26
50	0.58	1.31	20
60	0.50	1.23	17
75	0.40	1.13	13.3
77*	0.41	1.13	13.2
∞	0.31	1.04	10.8

Tabelle 5. Propionaldehyd in *n*-Butanol (0.1618 mol.).

Nach Minuten	$\log k'_{\max}$	$\log \frac{100 c_t}{c_0}$	$\frac{100 c_t}{c_0}$
0	1.26	2.00	100
3	1.23	1.97	93 $\frac{1}{2}$
5	1.21	1.95	89 $\frac{1}{2}$
7	1.19	1.93	85 $\frac{1}{2}$
9	1.17	1.91	81 $\frac{1}{2}$
11	1.15	1.89	77
13	1.12	1.86	73
15	1.09	1.83	68
18	1.06	1.80	64
21	1.04	1.78	60 $\frac{1}{2}$
24	1.02	1.76	57
24*	1.01	1.75	55 $\frac{1}{3}$
27	0.99	1.73	53
30	0.96	1.70	50
33*	0.92	1.66	45 $\frac{1}{2}$
35	0.91	1.65	44 $\frac{1}{2}$
37*	0.89	1.63	43
40	0.86	1.60	40
45	0.80	1.54	35
46*	1.81	1.55	35 $\frac{1}{2}$
50	0.76	1.50	32
60	0.69	1.43	27
70	0.62	1.36	23
∞	0.36	1.10	12.7

Ferner wurde die Zeitabhängigkeit der Umsetzung von Butyraldehyd und *i*-Butyraldehyd in 0.1618 mol. Lösung in Propanol untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt¹⁾.

Tabelle 6. Butyraldehyd in Propanol (0.1618 mol.).

Nach Minuten	$\log k'_{\max}$	$\log \frac{100 c_t}{c_0}$	$\frac{100 c_t}{c_0}$
0	1.29	2.00	100
3	1.26	1.97	93 $\frac{1}{2}$
5	1.25	1.95	90
7	1.23	1.94	87
9	1.21	1.92	83 $\frac{1}{2}$
9.5*	1.21	1.92	82 $\frac{1}{2}$
11	1.19	1.90	79 $\frac{1}{2}$

¹⁾ Die *i*-Butyraldehydlösung zeigte geringe Empfindlichkeit gegen längere Belichtung. Eventuelle Fehler wurden vermieden, wie im experimentellen Teil gezeigt wird.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nach Minuten	$\log k'_{\max}$	$\log \frac{100 c_t}{c_0}$	$\frac{100 c_t}{c_0}$
13	1.15	1.86	72
15	1.11	1.82	$66\frac{1}{2}$
18	1.07	1.78	$60\frac{1}{2}$
$19\frac{1}{2}^*$	1.05	1.76	57
21	1.04	1.75	$55\frac{1}{2}$
24	1.02	1.73	54
27	1.01	1.72	52
30	0.99	1.70	50
35	0.96	1.67	$46\frac{1}{2}$
40	0.93	1.64	43
44*	0.91	1.62	41
57*	0.81	1.52	33
70*	0.71	1.42	26
∞	0.46	1.17	14.6

Tabelle 7. *i*-Butyraldehyd in Propanol (0.1618 mol.).

Nach Minuten	$\log k'_{\max}$	$\log \frac{100 c_t}{c_0}$	$\frac{100 c_t}{c_0}$
0	1.25	2.00	100
3	1.22	1.97	94
5	1.19	1.95	$89\frac{1}{2}$
7	1.18	1.93	$85\frac{1}{2}$
9	1.16	1.92	$82\frac{1}{2}$
11	1.14	1.90	$78\frac{1}{2}$
13	1.12	1.88	75
14	1.11	1.87	$73\frac{1}{2}$
15	1.11	1.86	$72\frac{1}{2}$
18	1.09	1.84	$69\frac{1}{2}$
21	1.07	1.83	67
24	1.06	1.82	65
27	1.05	1.80	63
28*	1.05	1.80	63
30	1.03	1.78	61
35	1.01	1.77	58
35*	1.01	1.76	58
40	0.99	1.74	55
45	0.96	1.72	52
50	0.93	1.68	48
55	0.91	1.67	$46\frac{1}{2}$
55*	0.91	1.66	46
60	0.89	1.65	44
	0.53	1.29	19.3

Fig. 4, welche die Geschwindigkeitskurven der drei in Propanol gemessenen Aldehyde bringt, zeigt, dass auch mit wachsender Abschirmung der CO-Gruppe die Reaktion im selben Alkohol langsamer verläuft und zu einem für den Aldehyd günstigeren Gleichgewicht führt.

Tabelle 8 enthält die Aldehydkonzentration aller untersuchten Systeme im Gleichgewicht¹⁾. Ein deutlicher Gang der restlichen Aldehydmenge mit der Abschirmung der polaren Gruppen beider Komponenten ist bemerkbar. Mit zunehmender Länge der nicht ver-

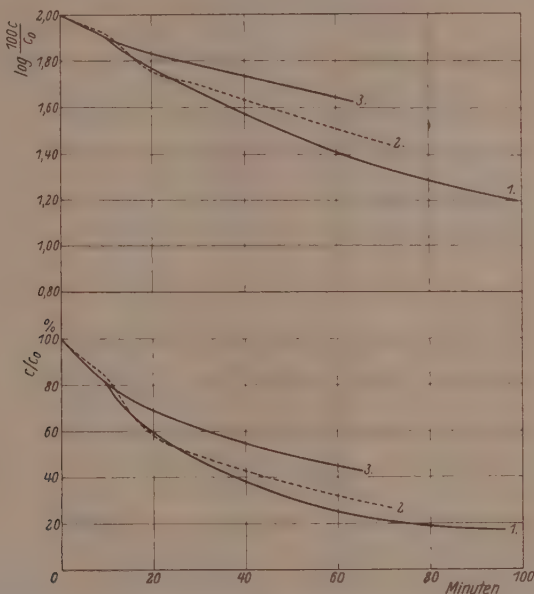


Fig. 4. Aldehydgehalt (in Prozent der Anfangskonzentration) und Logarithmen des Aldehydgehaltes der 0.1618 molaren Propanollösungen von: 1. Propionaldehyd, 2. *n*-Butyraldehyd, 3. *i*-Butyraldehyd.

Tabelle 8. Aldehydkonzentration im Gleichgewicht (in Prozenten der Anfangskonzentration 0.1618 Mol/Liter).

	Acetaldehyd	Propionaldehyd	Butyraldehyd	<i>i</i> -Butyraldehyd
Methanol.	3.5	5.0	5.2	10.4
Äthanol.	8.6	10.8	15.0	18.6
Propanol.	8.5	12.4	14.8	19.3
Butanol.	—	12.7	—	—
<i>i</i> -Propanol. . . .	—	42	—	—
<i>t</i> -Butanol.	—	88 ± 3	—	—

¹⁾ Acetaldehyd wurde nur im Gleichgewicht untersucht, da anzunehmen war, dass die Reaktion für eine genaue Messung zu schnell verlaufen würde.

zweigten Kette nähert sich die restliche Aldehydmenge einem maximalen Endwert; tritt Verzweigung in der Kohlenwasserstoffkette ein, so nimmt der Aldehydgehalt im Gleichgewicht sprunghaft zu.

Experimenteller Teil.

Reinigung der Substanzen.

Methanol pro analysi von Kahlbaum bezogen, wurde zur Beseitigung der letzten Reste Wasser über abgeschmirgeltem und in Methanol gewaschenem Magnesiumband bzw. Calcium, und zur Bindung des eventuell hierbei entstandenen Ammoniaks von Sulfanilsäure (reinst, mit Methanol gewaschen) abdestilliert. Der Alkohol galt als rein, wenn eine weitere gleiche Behandlung keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit einer Aldehydlösung ergab. Ebenso wurden Butanol, *i*-Propanol und *t*-Butanol gereinigt¹⁾. Äthanol und Propanol wurden über Calciumoxyd (aus Marmor) am Rückflusskühler gekocht, abdestilliert und dann ebenso weiter behandelt wie die anderen Alkohole²⁾. Heptan aus Petroleum wurde zweimal je 12 Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure, dann 12 Stunden mit Schwefelsäuremonohydrat, dann mit Wasser, verdünnter Kalilauge und wieder mit Wasser je einige Stunden geschüttelt und nach 24stündigem Stehen über Pottasche fraktioniert. Wasser wurde aus destilliertem Wasser analog den Reinigungsvorschriften für Leitfähigkeitsmessungen hergestellt. Sämtliche Lösungsmittel waren bis 2200 Å (Messbereich des verwandten Quarzspektrographen) gut durchlässig.

Die Aldehyde, reinste Präparate von Merck, Kahlbaum und de Haën, wurden fraktioniert, bis eine weitere Destillation keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in demselben Alkohol ergab. Von dem so erhaltenen Destillat wurde jeweils die Mittelfraktion (etwa $\frac{1}{3}$ des reinen Gesamtdestillats) zur Messung verwandt, und zwar lag zwischen Destillation und Messung nie mehr als 1 Woche.

Das Acetal aus Propionaldehyd und Propanol wurde durch Zusammengeben der berechneten Mengen Aldehyd und Alkohol und Zusatz von Chlorcalcium hergestellt. Nach dem Abheben von der Chlorcalciumlauge wurde solange mit Chlorcalcium getrocknet, bis dieses

¹⁾ Bei allen Alkoholen, ausser bei Methanol, wurde nur Magnesiumband benutzt (nicht Calcium). ²⁾ Propanol, in einer gut schliessenden Schliffflasche 6 Monate aufbewahrt und fast täglich im Gebrauch, veränderte sich bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichtslage einer 0.1618 mol. Propionaldehydlösung überhaupt nicht.

kein Wasser mehr anzog. Dann wurde fraktioniert und der oberhalb 150° siedende Teil mit schwach alkalischer Sulfitlösung geschüttelt zur Entfernung des ungebundenen Aldehyds. Nach Abheben und Trocknen über Chlorcalcium wurde fraktioniert und das bei 164° konstant siedende Acetal gesondert aufgefangen (Ausbeute an optisch reinem Acetal über 70 %).

Messung der Absorption in Heptan.

Die Tabellen 9 bis 12 enthalten die Absorptionsmessungen der Aldehyde in Heptan $\left(k = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{cd}\right)$, deren Absorptionskurven in Fig. 5 aufgezeichnet sind. Alle Aldehyde zeigen ein Maximum der Absorption

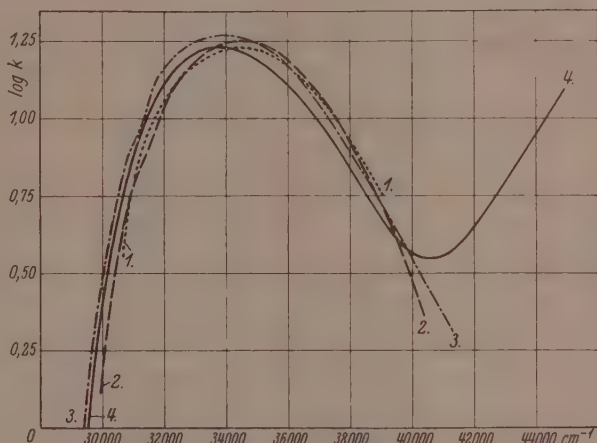


Fig. 5. Absorptionskurven von: 1. Acetaldehyd, 2. Propionaldehyd, 3. *n*-Butyraldehyd und 4. *i*-Butyraldehyd in Heptan.

zwischen 1.23 und 1.27 im $\log k'$ (die höheren Werte entsprechen Aldehyden mit längerer Kohlenwasserstoffkette). Bei Einbau einer zweiten Kette (*i*-Butyraldehyd) sinkt die Kurve dagegen unter den für Acetaldehyd gefundenen Wert bei gleichzeitiger starker Rotverschiebung der Kurve, so dass sogar der Wiederanstieg zur zweiten Bande sichtbar wird¹⁾.

¹⁾ Die Verschiebung entspricht den Befunden bei den Ketonen, die Erniedrigung nicht.

Tabelle 9. Acetaldehyd in Heptan (0.100 mol.)¹⁾.

log k	ν in cm^{-1}	log k	ν in cm^{-1}
0.679	30770	1.079	32120 36820
0.815	31010 38730	1.116	32480 36630
0.933	31290 38150	1.200	33550 35460
0.998	31630 37900	1.233	max.

$\log k_{\text{max}} = 1.23$ bei 34500 cm^{-1} .

Tabelle 10. Propionaldehyd in Heptan (0.05 mol.).

Lösung ²⁾	log k	ν in cm^{-1}
2	0.103	29810
2	0.214	29960
4	0.308	30190
2	0.310	30200
1	0.349	30210 41150
2	0.403	30300
4	0.408	30280
1	0.449	30410 39950
3	0.503	30400
4	0.508	30470
1	0.570	30600 39650
3	0.603	30610
4	0.608	30650 39780
1	0.668	30700 39260
3	0.703	30740
4	0.709	30790 39450
1	0.749	30930 38760
3	0.804	31660
4	0.809	31150 38630
1	0.849	31330 38390
3	0.902	31460 38340
4	0.908	31380 38260
1	0.970	31700 37480
3	1.002	31950 37660
4	1.007	31830 37510
1	1.050	31920 37430
4	1.058	31990 37060
4	1.100	32100 36790
3	1.105	32360 36760
1	1.115	32550 36740
4	1.161	32630 36430
1	1.186	32870 35940
4	1.208	33220 35840

$\log k_{\text{max}} = 1.25$ bei 34460 cm^{-1} .

¹⁾ Unveröffentlichte Messungen mit G. VOLKERT. SCHOU (loc. cit.) gibt für Acetaldehyd für $\log k_{\text{max}}$ 1.07 bei 34080 cm^{-1} an. Bei nicht genügend gereinigtem Aldehyd fanden wir einen ähnlichen Wert. Der Wert für Propionaldehyd, den SCHOU angibt (1.26 bei 34540 cm^{-1}), stimmt mit dem unseren hinreichend überein.

²⁾ Konzentration der Lösung 1: 0.05359, Lösung 2: 0.05507, Lösung 3: 0.05361, Lösung 4: 0.04910 Mol pro Liter.

Tabelle 11. *n*-Butyraldehyd in Heptan (0.1473 mol.).

$\log k$	ν in cm^{-1}
0.609 ⁻¹	29200
0.760 ⁻¹	29300
0.942 ⁻¹	29470
0.010	29560
0.086	29600
0.164	29720
0.242	29790
0.310	29920 41360
0.386	30060 40910
0.464	30200 40530
0.542	30260 40230
0.610	30390 39760
0.687	30510 39330
0.764	30630 38920
0.811	30710 38790
0.887	30960 38160
0.965	31350 37580
1.030	31500 37230
1.086	31630 36950
1.131	31910 36440
1.164	32130 36210
1.229	32790 35530
1.265	dicht vor dem Maximum

$\log k_{\text{max}} = 1.27$ bei 34050 cm^{-1} .

Tabelle 12. *i*-Butyraldehyd in Heptan (0.0629 mol.).

$\log k$	ν in cm^{-1}
0.680 ⁻¹	29250
0.830 ⁻¹	29410
0.981 ⁻¹	29580
0.080	29670
0.157	29830
0.245	29940
0.356	30120
0.434	30270
0.513	30300
0.580	30380 40160 41400
0.657	30480 39470 42100
0.734	30810 38690 42720
0.800	31030 38280 43070
0.881	31170 38120 43180
0.958	31330 37520 44230
1.035	31650 36860 44520
1.101	32160 36090 45130
1.156	32490 35630
1.201	32950 34810

$\log k_{\text{max}} = 1.23$ bei 33840 cm^{-1} .

Messung des Reaktionsverlaufes durch Absorptionsmessung.

Zur Feststellung der Gleichgewichtslage wurde die Absorptionskurve unter Zugrundelegung der Aldehydanfangskonzentration gemessen und nach der oben entwickelten Formel $c_t = k' \cdot \frac{c_0}{k}$ die Konzentration berechnet. Wo die Höhe der Absorption zur Zeit Null nicht bekannt war, d. h. in den Fällen, in denen nur das Gleichgewicht und nicht die Zeitabhängigkeit bestimmt wurde, wurde sie aus der Verschiebung der Aldehydabsorption gegenüber der Heptanlösung durch

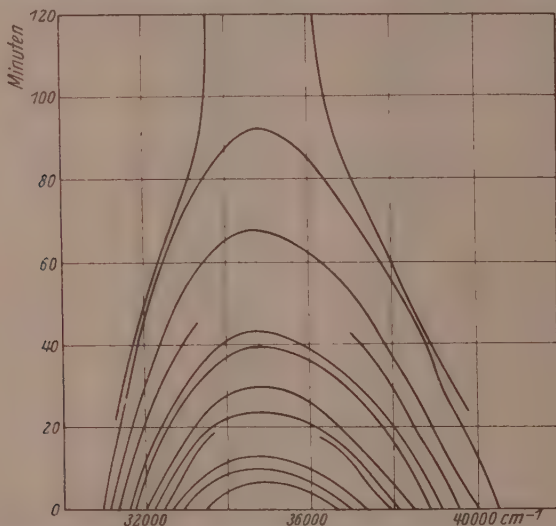


Fig. 6. k' -Messreihen der 0.1618 molaren Propionaldehydlösung in Propanol für $\log k' = 0.34588; 0.50825; 0.60654; 0.70648; 0.80709; 0.84694; 0.95420; 1.00621; 1.04606; 1.10725; 1.14710; 1.20777$.

Kombination mit den Ketonmessungen¹⁾ bzw. aus der Überhöhung der bekannten Propanollösung abgeschätzt. Die Unsicherheit dürfte maximal 0.03 im $\log k$ betragen, und ist ohne Einfluss auf die Form der Konzentrationskurve. Die Festlegung der Absorptionskurven während der Reaktion wurde so ausgeführt, dass zunächst bei gleicher Schichtdicke und gleichem Belichtungsverhältnis, also bei festgehaltenem ε in bestimmten Zwischenräumen photographiert wurde. Als Zeitpunkt einer Messung diente die Mitte der Aufnahme²⁾. Unter

¹⁾ K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) 2, 39. 1929 und K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physikal. Ch. (B) 5, 124. 1929. ²⁾ Dauer einer Aufnahme 110 Sekunden.

Variation von Schichtdicke und Belichtungsverhältnis, d. h. Variation von ε , wurde die Aufnahmereihe zu den gleichen Zeiten nach Ansetzen einer neuen Lösung wiederholt. Durch Kombination der zu „gleichen“ Zeiten gemachten Aufnahmen wurden die einzelnen Absorptionskurven zusammengestellt. Als Beispiel bringen wir die Untersuchung am System Propionaldehyd—Propanol in Tabelle 13, in der also jede Vertikalreihe eine Aufnahmefolge, jede Horizontalreihe eine k' -Kurve

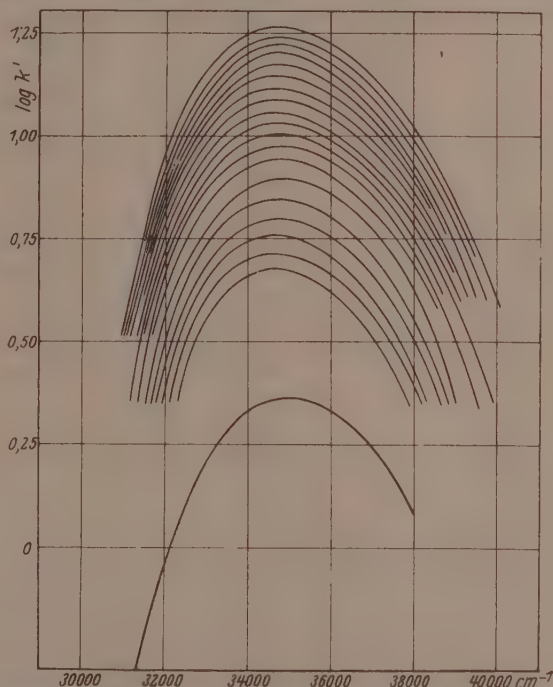


Fig. 7. k' -Absorptionskurven der 0.1618 molaren Lösung von Propionaldehyd in Propanol zu den Zeiten 0, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 Minuten nach Ansetzen der Lösung und im Gleichgewicht.

zu einer bestimmten Zeit darstellt. Durch Extrapolation der einzelnen Messreihen auf die Zeit Null wurde die wahre Absorptionskurve (k) bestimmt. Die aus diesen Kurven für die verschiedenen Aldehyde in mehreren Alkoholen gewonnenen $\log k_{\max}$ und ν_{\max} sind in Tabelle 14 zusammen mit den Werten der entsprechenden Heptonlösungen zusammengestellt. Fig. 6 enthält die aus den einzelnen Messreihen (d. h. für gleichen $\log \varepsilon$) konstruierten Kurven der Zeitabhängigkeit der

Stellen gleicher Helligkeit, Fig. 7 die k' -Kurven zu den verschiedenen Zeiten für Propionaldehyd-Propanol. Aus beiden Figuren wurden die Maxima genommen zur Berechnung der Konzentration¹⁾.

Tabelle 13. Propionaldehyd-Propanol (0.1618 mol.).

Minuten	$\log k' = 0.34588$		$\log k' = 0.50825$		$\log k' = 0.60645$	
	ν in cm^{-1}		ν in cm^{-1}		ν in cm^{-1}	
0	—	—	30930	40550		
3	—	—	31000	40420	31170	39870
5	—	—	31050	40340	31230	39810
7	—	—	31080	40270	31280	39680
9	—	—	31120	40190	31320	39560
11	—	—	31150	40110	31380	39410
13	—	—	31190	40050	31440	39260
15	—	—	31240	39910	31500	39180
18	—	—	31320	39750	31580	39050
21	31180	40020	31390	39610	31660	38940
24	—	—	31390	39610	31750	38740
27	31400	39600	31530	39320	31840	38610
30	—	—	31590	39210	31950	38460
35	31710	38990	31690	39090	32160	38150
40	31810	38790	31780	38840	32370	37840
45	31910	38590	31870	38610	32560	37470
50	32030	38380	32060	38280	32740	37160
55	32210	38160	32230	37920	32870	36890
60	32380	37950	32380	37710	33310	36230
65	—	—	32650	37400		
70	32790	37450	32840	37060		
75	—	—	33090	36740		
80	33000	37060	33360	36420		
85	—	—	33720	36040		
90	33390	36620	34130	35460		
95	—	—				
100	33430	36400				

Minuten	$\log k' = 0.70648$		$\log k' = 0.80709$		$\log k' = 0.84694$	
	ν in cm^{-1}		ν in cm^{-1}		ν in cm^{-1}	
0	31350	39590	31560	39190	31710	38920
3	31410	39490	31660	39050	31810	38760
5	31460	39370	31740	38990	31870	38640
7	31520	39290	31810	38810	31930	38530
9	31570	39180	31850	38710	31990	38420
11	31650	39060	31910	38570	32050	38350
13	31720	38930	31980	38450	32110	38260
15	31770	38810	32040	38310	32230	38130
18	31850	38640	32220	38120	32390	37900
21	31940	38480	32410	37950	32580	37640
24	32080	38310	32560	37740	32740	37440
27	32200	38170	32720	37380	32870	37230
30	32320	38010	32890	37040	33170	36850
35	32590	37650	33290	36660	33670	36230
40	32850	37060	33900	35840	Maximum	

¹⁾ Die Maxima aus Fig. 6 und ihren Analogen sind in Tabelle 1 und 4 bis 8 mit einem Stern versehen.

Tabelle 13 (Fortsetzung).

Minuten	$\log k' = 0.95420$		$\log k' = 1.00621$		$\log k' = 1.04606$	
	ν in cm^{-1}		ν in cm^{-1}		ν in cm^{-1}	
0	31980	38490	32190	38100	32410	37920
3	32120	38280	32330	37840	32580	37690
5	32210	38120	32490	37660	32700	37450
7	32350	37880	32590	37500	32800	37330
9	32450	37760	32670	37450	32930	37170
11	32540	37620	32740	37330	33020	37060
13	32660	37310	32910	37150	33110	36950
15	32840	37110	33010	36910	33230	36830
18	32960	36860	33330	36550	33570	36340
21	33180	36610	33670	36050		
24	33440	36300	Maximum			
27	33730	35910				
30	Maximum					

Minuten	$\log k' = 1.10725$		$\log k' = 1.14710$		$\log k' = 1.20777$	
	ν in cm^{-1}		ν in cm^{-1}		ν in cm^{-1}	
0	32670	37270	32900	36950	33420	36650
3	32840	37060	33260	36630	33730	36300
5	32990	36830	33430	36420	34010	35970
7	33260	36670	33730	35970	Maximum	
9	33530	36300				
11	33890	35840				
13						
15						

Tabelle 14.

	Acetaldehyd		Propionaldehyd		Butyraldehyd		<i>i</i> -Butyraldehyd	
	$\log k_{\text{max}}$	cm^{-1}	$\log k_{\text{max}}$	cm^{-1}	$\log k_{\text{max}}$	cm^{-1}	$\log k_{\text{max}}$	cm^{-1}
Heptan . . .	1.23	34500	1.25	34460	1.27	34050	1.23	33840
<i>t</i> -Butanol . .			1.24	34650				
<i>i</i> -Propanol . .			1.24	34790				
<i>n</i> -Butanol . .			1.26	34880				
<i>n</i> -Propanol . .			1.27	34920	1.29	34520	1.25	34290
Äthanol . . .			1.28	34970				
Methanol . . .			1.28	35120				

Lage und Höhe der Absorptionskurven der Aldehyde in Heptan und Alkoholen.

Die Aufnahmen wurden mit dem mittleren Hilger-Quarzspektrographen nach der Sektorenmethode¹⁾ mit Küvettensatz nach SCHEIBE

¹⁾ Siehe WEIGERT, Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1928. Sektorwinkel über 15° wurden im Interesse der Messgenauigkeit vermieden. Die Stellen gleicher Helligkeit konnten, ausser in der Nähe des Maximums, auf 1 bis 2 Å genau abgelesen werden. Die angegebenen ν_{max} sind bei Heptanlösungen auf 40 cm^{-1} und bei Alkohollösungen auf 60 cm^{-1} genau.

in der Ausführung der Firma Zeiss, Jena, ausgeführt. Als Lichtquelle diente ein Eisen Kupferbogen, auf dessen Eisenelektrode eine Eisen-oxydperle lag. Da durch Verdunstung in der Küvette Dampfbläschen entstanden, musste während der Messung (also in den Pausen zwischen zwei Aufnahmen) die Küvette neu gefüllt werden, z. B. bei Propanol alle 15 Minuten. Wurde nicht nachgefüllt, sondern vollkommen neue,

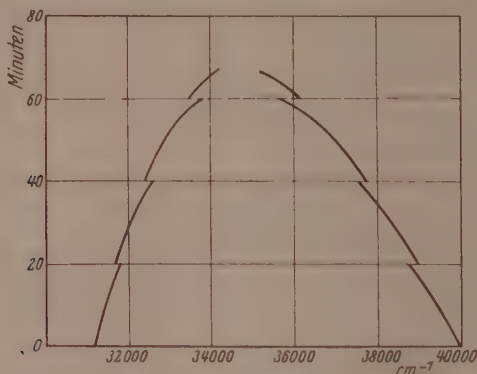


Fig. 8. k' -Messreihe bei photochemischem Effekt.

d. h. unbelichtete Lösung genommen, so äusserte sich ein eventueller Einfluss des Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch sprunghafte Übergänge in der für gleiches ϵ aufgenommenen Kurve zu den Zeiten, bei denen die Küvette nachgefüllt wurde, wie Fig. 8 zeigt. Durch häufigeres Neufüllen der Küvetten konnte dieser Fehler dort, wo er erforderlich war, z. B. bei *i*-Butyraldehyd—Propanol leicht vermieden werden.

Titrimetrische Bestimmung des Acetals.

Im Verlauf dieser Arbeit erwies es sich, wie bereits betont wurde, als erforderlich, neben der Kenntnis der nicht umgesetzten Aldehydmenge auch einen Überblick über die Konzentration des eventuell gebildeten Acetals und Wassers zu bekommen. Es wurde daher versucht, durch Titration in alkalischer Lösung (in der Acetal nicht verseift wird) die Menge des Aldehyds und Halbacetals zu bestimmen und durch Subtraktion von der Aldehydanfangskonzentration die Konzentration des Acetals zu ermitteln. Die Titration der aus neutraler Natriumsulfitlösung durch Bildung der Aldehyd—Bisulfitverbindung entstandenen Natronlauge, die der vorhandenen Aldehyd-

menge äquivalent sein sollte, ergab selbst unter Beobachtung aller erdenklichen Vorsichtsmassregeln¹⁾ keine übereinstimmenden Resultate bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator. Herr ST. GOLDSCHMIDT war so freundlich, mit Herrn NAGEL die Sulfithmethode nachzuprüfen und fand dabei unter Verwendung von Thymolphthalein Resultate, die mit den Ergebnissen der Hydroxylaminmethode übereinstimmen. Er konnte, wie er uns mitteilt, feststellen, dass eine alkoholische Lösung der Aldehyde auch nach langem Stehen nach der Sulfith- und der Hydroxylaminmethode (die in saurer Lösung den gesamten Aldehyd — inklusive Acetal — erfasst) stets übereinstimmende Resultate liefert, woraus man schliessen kann, dass nachweisbare Mengen von Acetal nicht gebildet werden²⁾.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die der ersten Anregungsstufe der CO-Gruppe in Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd und *i*-Butyraldehyd zukommende Absorption (in verschiedenen Lösungsmitteln) in Lage und Höhe (ν_{\max} und k_{\max}) der Absorption der gleichen Gruppe in den aliphatischen Ketonen gleicht, dass aber in den alkoholischen Lösungen der Aldehyde die zu dem Alkoholat und eventuell auch zu dem Acetal führenden Reaktionen eine mit der Zeit fortschreitende Verminderung der Zahl der absorbierenden CO-Gruppen bedingen. Die Absorptionsmessungen in den alkoholischen Lösungen lassen sich somit nach einem im einzelnen näher beschriebenen Verfahren benutzen zur Messung der jeweiligen Aldehydkonzentration während der Reaktion, wie im Gleichgewicht. Durch Kombination mit der Bestimmung der jeweils gebildeten Acetalmenge nach einer der bekannten Titrationsmethoden ergäbe sich dann die Möglichkeit, den Mechanismus der Halbacetal- und Acetalbildung näher zu verfolgen.

Aus den optischen Untersuchungen folgt, dass in verdünnten alkoholischen Aldehydlösungen ein grosser Teil des Aldehyds im Gleichgewicht keine Carbonylgruppe mehr enthält, also mit dem Alkohol unter Halbo- oder Vollacetalbildung reagiert hat. Die vorläufigen Titrationsmessungen

¹⁾ Herrn MEERWEIN, Marburg und Herrn STRAUSS, Breslau danken wir für diesbezügliche Hinweise. ²⁾ Die einzige Ausnahme bildete die methylalkoholische Lösung von Propionaldehyd, bei der aber offenbar im Alkohol katalytisch wirkende Stoffe vorhanden waren. Die Reinigung der Substanzen wurde bei diesen Titrationsversuchen nicht so extrem weit getrieben wie bei den oben beschriebenen optischen Methoden.

zeigen weiter mit Sicherheit, dass der weitaus grösste Teil, wenn nicht die Gesamtmenge, des umgesetzten Aldehyds als Halbacetal vorliegt (das bei nichtsubstituierten Aldehyden nicht isolierbar ist). Untersuchungen an alkoholischen Wasser-Acetal-Aldehydlösungen scheinen das merkwürdige Resultat zu geben, dass die Zersetzung des Acetals zu Aldehyd und Alkohol durch die Anwesenheit von Aldehydhydrat gefördert wird. Offensichtlich ist die Anwesenheit von freier Mineralsäure für die Acetalbildung nicht erforderlich; mit Hilfe wasserentziehender Mittel (Chlorealcium) wurde z. B. das Acetal von Propionaldehyd und Propylalkohol in sehr guter Ausbeute optisch rein hergestellt.

Sehr deutlich zeigt sich bei der Reaktion der Aldehyde mit Alkoholen der Einfluss der Form des Kohlenwasserstoffrestes auf Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage. Mit wachsender Abschirmung der polaren Gruppen verläuft die Reaktion langsamer und führt zu einem Gleichgewicht, das auf Kosten des Halbacetals mehr Aldehyd enthält.

Weiteren Aufschluss über die Reaktion wird die Ausdehnung der Untersuchung auf Mono- und Trichloracetaldehyd bringen, die beständige Hydrate und Alkoholate bilden. Daneben erscheint die Untersuchung der Reaktion zwischen Aldehyd und Alkohol in Solventien, die mit beiden Substanzen nicht reagieren, geeignet, den Reaktionsmechanismus durch Variation der Aldehyd- und Alkoholkonzentration in Einzelreaktionen zu zerlegen. Da das Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle einen starken Einfluss auf Geschwindigkeit der Umsetzung und Lage des Gleichgewichts, vielleicht auch auf die Art der Reaktion haben kann, müssen sich derartige Untersuchungen zunächst auf dipollose Lösungsmittel (bei möglichst verschiedenen Werten der Dielektrizitätskonstante) und dann erst auf Lösungsmittel mit permanentem Dipolmoment (Einfluss von Moment und Struktur) erstrecken¹⁾.

Die Absorptionsmessungen ermöglichen schliesslich in überaus einfacher Weise die Entscheidung, ob eine Substanz eine einheitliche Valenzverbindung ist oder einen Anlagerungskomplex darstellt. Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, dass die (unbeständigen) Alkoholate und Hydrate der einfachen aliphatischen Aldehyde echte Va-

¹⁾ Die Untersuchungen werden bereits nach diesbezüglichen Gesichtspunkten weitergeführt.

lenzverbindungen (ohne Carbonylgruppe) sind, ebenso wie das MEERWEIN bereits vorher indirekt aus organischen Reaktionen für das (isolierbare) Chloralalkoholat gefolgert hatte. Aus der Tatsache, dass die Aldehydhydrate chemische Verbindungen sind, ergibt sich die Folgerung, dass die CANNIZZAROSche Reaktion sehr wohl über Aldehydhydrat als Zwischenprodukt verlaufen, also letzten Endes eine Umsetzung zwischen Aldehydhydrat und Aldehyd sein kann. Von räumlichen Gesichtspunkten aus müsste diese Reaktion bei allen Aldehyden möglich sein, und wahrscheinlich ist es nur eine Frage des geeigneten Katalysators, ob es gelingt, aus Aldehyd und Wasser im flüssigen oder dampfförmigen Zustand Säure und Alkohol zu erhalten.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden zum grössten Teil noch in dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt. Herrn G. BREDIG haben wir für die bei der Ausführung der Arbeit zur Verfügung gestellten Mittel seines Instituts, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung verschiedener Apparate und Herrn ST. GOLDSCHMIDT für zahlreiche wertvolle Diskussionen zu danken.

Kiel, Chem. Institut d. Universität, Physikal.-chem. Laboratorium.
Dezember 1930.

Bedeutung der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes für die Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen.

Von

W. Herold und K. L. Wolf.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 1. 31.)

Allgemeines. Bandenverschiebung und sterische Abschirmung. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen und sterische Abschirmung. Zusammenfassung.

Allgemeines zur sterischen Abschirmung.

Man kann erwarten, dass den von elektrischen Dipolen ausgehenden Kräften bei Umsetzungen in der organischen Chemie in mancher Hinsicht eine ähnliche Bedeutung zukommt wie den Ionenkräften in der anorganischen. Es bestehen zwischen beiden jedoch zwei wesentliche Unterschiede: Einmal nehmen die Dipolkräfte mit der dritten, die Ionenkräfte mit der zweiten Potenz der Entfernung ab, und dann ist es möglich, die Grösse organischer Dipolmoleküle unter annähernder Konstanthaltung des Moments der polaren Gruppe in beliebig kleinen Schritten durch Verlängerung und Verzweigung der Kohlenwasserstoffkette zu variieren, was in ähnlich feinem Mass bei Ionenmolekülen im allgemeinen nicht möglich ist. Untersuchungen von Reaktionen organischer Dipolmoleküle besitzen also gegenüber Ionenreaktionen den Vorteil, dass infolge der Wirkung des verschiedenen Einbaues der polaren Gruppe und des steilen Abfalles der Kräfte mit der Entfernung der Einfluss geringer Variationen in Art und Zugänglichkeit der reagierenden Gruppe auf chemische und physikalische Umsetzungen leicht zu studieren ist.

Die Wirkungsweise der Dipole bei Reaktionen ist eine doppelte: Einmal können Reaktionen zwischen Dipolmolekülen eingeleitet werden durch Bildung von Assoziationskomplexen aus den Reaktionspartnern; durch „Elektronenaustausch“ entsteht aus diesen Komplexen das Reaktionsprodukt. Solche Dipolanlagerungskomplexe wollen wir als „Vorverbindungen“ bezeichnen im Gegensatz zu den bei vielen Reaktionen intermediär auftretenden „Zwischenprodukten“, die echte Valenzverbindungen sind. Ferner kann die Assoziation an

solche Dipolmoleküle, die an der Reaktion selbst nicht beteiligt sind, durch Änderung des Gesamtmoments die Anlagerung des anderen Reaktionspartners ermöglichen oder auch infolge der deformierenden Wirkung des Dipols eine zur Reaktion erforderliche Aktivierung verändern¹⁾, wodurch in beiden Fällen die Reaktion katalysiert wird. Die hierbei primär auftretenden Produkte seien als „Solvatationskomplexe“ bezeichnet²⁾, da häufig Lösungsmittel die Rolle des Katalysators übernehmen.

Die Grösse der Kraftwirkung eines Dipols ist, wie oben bemerkt, von der Grösse des Dipolmoments und von der dritten Potenz der Entfernung abhängig. Die minimale Entfernung, d. h. die maximal mögliche Kraftwirkung zwischen den polaren Gruppen zweier Moleküle ist aber bestimmt durch die Form des Kohlenwasserstoffrestes des betreffenden Moleküls, wobei sich wiederum eine Einteilung in zwei Arten empfiehlt: Einerseits kann die Gruppe so gut eingebaut sein, dass ein zweites Dipolmolekül aus Gründen der Raumerfüllung nicht dicht an die polare Gruppe heran kann, die optimale Entfernung also verhältnismässig gross ist (z. B. bei tertiären Alkoholen und tertiären Aldehyden und bei Hexamethylacetone). Diesen einen grossen Effekt hervorruufenden Einfluss der Struktur der Kette wollen wir als „sterische Hinderung“ bezeichnen gegenüber der statistisch begründeten „sterischen Abschirmung“, welche lediglich bewirkt, dass der Dipol nicht von allen Seiten gut zugänglich ist, die Wahrscheinlichkeit, dass 2 Moleküle beim Zusammenstoss mit ihren polaren Gruppen aufeinander treffen, also verringert und hierdurch der Grad der Assoziation bzw. Solvation herabgesetzt wird.

Bandenverschiebung und sterische Abschirmung.

Wir wollen zunächst den Einfluss der Kettenstruktur auf die Bandenverschiebung betrachten, da diese Art der Untersuchung ohne chemische Eingriffe in das Versuchsobjekt möglich ist. Durch Einwirkung eines elektrischen Feldes (in unserem Falle eines Dipolfeldes) auf eine absorbierende polare Gruppe wird nämlich die Lage von deren Absorptionsbanden verändert. Die Differenz zwischen der Lage des Maximums einer Absorptionsbande (in cm^{-1}) des freien polaren

¹⁾ MEERWEIN und BURNELETT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1840. 1929; K. L. WOLF, loc. cit. ²⁾ Wir müssen dann manchmal noch unterscheiden zwischen solchen Solvatationskomplexen, bei denen stöchiometrische Verhältnisse gewahrt sind, und solchen, bei denen das nicht der Fall ist.

Moleküls (etwa in Heptanlösung) und seiner Lösung in Lösungsmitteln mit permanentem Dipolmoment ist daher ein Mass für die Grösse der Kraftwirkungen zwischen den Dipolgruppen beider Substanzen. Benutzt man als Lösungsmittel die Glieder einer homologen Reihe, bei denen das Moment in der ganzen Reihe praktisch dasselbe ist (wie bei den Alkoholen), so äussert sich in der Verschiebung der Absorption desselben gelösten Stoffes die Struktur der Alkohole¹⁾, untersucht man in dem gleichen Solvens eine homologe Reihe von absorbierenden Stoffen mit gleichem Dipolmoment (z. B. Ketone), so erhält man den Einfluss der Struktur der gelösten Moleküle²⁾. Und zwar muss man erwarten, dass die Verschiebung um so grösser ist, je weniger die polaren Gruppen abgeschirmt sind.

Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die resultierende Absorptionskurve aus zwei Einzelkurven besteht: Eine kommt den unsolvatisierten, die andere den solvatisierten Molekülen zu. Ist die minimale Entfernung des Dipols der gelösten Substanz von der polaren Gruppe eines Solvensmoleküls in dem Solvatationskomplex in einer homologen Reihe die gleiche (was bei Methanol und den niedrigen primären Alkoholen zu erwarten ist), so beruht die Verschiebung des Kurvenmaximums, falls nur eine Art von Solvatationskomplexen besteht, lediglich auf dem verschiedenen Solvatationsgrad, d. h. auf einer Änderung des Verhältnisses der in beiden Kurvenschwerpunkten absorbierenden Molekelzahl, und muss sich in einer Verbreiterung der resultierenden Kurve bemerkbar machen. Bei Änderung der minimal möglichen Entfernung der Dipole oder bei einer aus sterischen Gründen erfolgenden Änderung der Zusammensetzung der Solvatationskomplexe wird die Absorption der solvatisierten Moleküle ihrerseits komplexer³⁾.

Fig. 1 enthält die aliphatischen Ketone nach wachsender Abschirmung der polaren CO -Gruppe geordnet. Die danebenstehenden Zahlen geben (in cm^{-1}) die Violettverschiebung des Maximums der ersten ultravioletten CO -Bande in Methanol bzw. in Wasser gegenüber der Heptanlösung⁴⁾. Sowohl in Wasser als auch in Methanol-lösung finden wir eine völlige Übereinstimmung zwischen der Abnahme der Verschiebung und der Zunahme der Abschirmung, und

¹⁾ G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1406. 1928. ²⁾ K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1928.

³⁾ Da bei leicht zugänglichen polaren Gruppen der Solvatationsgrad gross und die Art der Solvatationskomplexe am einheitlichsten ist, muss auf Grund der hier entwickelten Zusammenhänge erwartet werden, dass mit wachsender Abschirmung die der gleichen polaren Gruppe zukommende Absorptionskurve zunächst verbreitert und erniedrigt wird.

⁴⁾ Die eingeklammerten Zahlen in der Tabelle sind dieselben Werte in Prozent der Acetonverschiebung mit den wahrscheinlichen Fehlern, d. h. unter der Annahme, dass ein Wert um 20 cm^{-1} zu klein, der andere ebenso viel zu gross ist.

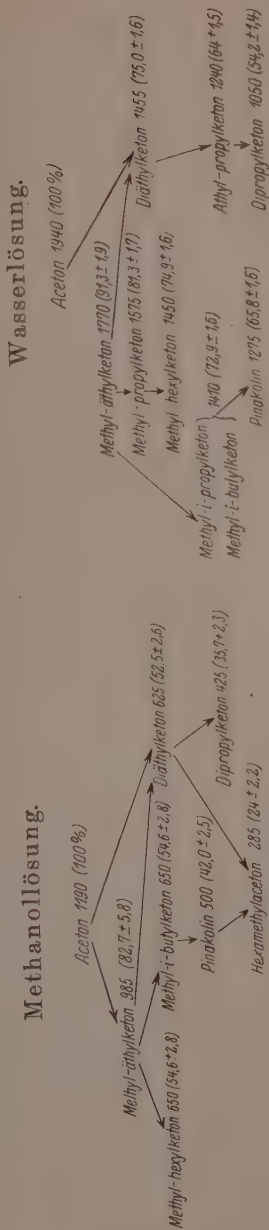


Fig. 1.

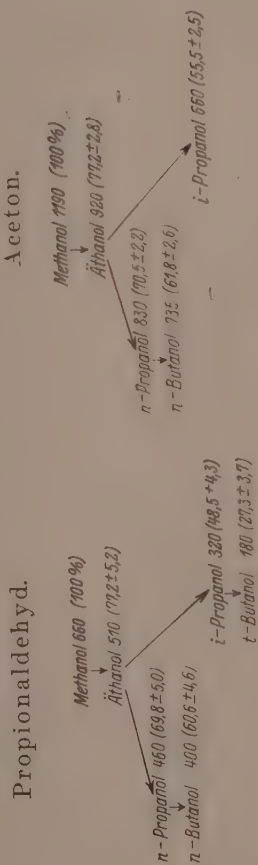


Fig. 2.

zwar ist die Reihenfolge der Ketone in den Verschiebungsreihen beider Lösungen identisch. Die Verschiebung in Wasser ist grösser entsprechend dem etwas grösseren Moment und der erheblich besseren Zugänglichkeit der polaren *OH*-Gruppe bei Wasser im Vergleich mit Methanol. Mit besserem Einbau der *CO*-Gruppe nimmt, wie Tabelle 1 zeigt, die Verschiebung in Methanol rascher ab als in Wasser, weil ein Erschweren der Zugänglichkeit der *CO*-Gruppe bei dem grossen Methanolmolekül einen stärkeren Effekt hervorrufen muss als bei dem kleinen und von allen Seiten zugänglichen Wassermolekül.

Dasselbe beobachten wir, wenn wir die Verschiebung der *CO*-Absorption von Aceton bzw. Propionaldehyd in der Reihe der Alkohole untersuchen. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, bedingt eine Verlängerung der Kette der primären Alkohole bei Aceton¹⁾ und Propionaldehyd²⁾ quantitativ dieselben Differenzen (in Prozenten der Methanolverschiebung), der Übergang zum sekundären Alkohol wirkt sich bei Propionaldehyd etwas (nur wenig grösser als der Messfehler) stärker aus als bei Aceton.

Insgesamt bestätigt die Bandenverschiebung sehr gut die Erwartungen und kann daher als Mass für die Abschirmung dienen. Im folgenden soll versucht werden, bei der Betrachtung des Zusammenhanges zwischen Struktur der Moleküle und chemischen Reaktionen durch Berücksichtigung der Bandenverschiebung die qualitativ bekannte Abhängigkeit näher zu diskutieren.

Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen und sterische Abschirmung.

Reiner Lösungsmiteleinfluss.

Am einfachsten zu überblicken ist in dem im vorigen entwickelten Zusammenhang der Einfluss der Abschirmung bei solchen Reaktionen, welche in verschiedenen Lösungsmitteln (ohne dass diese sich als Reaktionspartner beteiligen) mit verschiedener Geschwindigkeit bzw. bis zu verschiedenen Gleichgewichten verlaufen³⁾. Hierbei bewirkt das Lösungsmittel durch Solvatationskomplexbildung, d. h. durch Deformation der polaren Gruppen eines oder mehrerer Reaktionspartner oder durch Momentvergrösserung infolge von Assoziation eine Ver-

¹⁾ K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) 2, 39. 1929. Werte für Propanol, Butanol und *i*-Propanol sind neue, noch nicht veröffentlichte Messungen. ²⁾ Siehe die vorige Arbeit. ³⁾ Ähnliche Betrachtungen siehe bei G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1406. 1927.

änderung der Geschwindigkeit der hin- und rückläufigen Umsetzung. Da diese Komplexbildung auch die Ursache der Verschiebung der Absorption ist, dürfen wir annähernde Parallelität zwischen Verschiebung und Reaktionsbeeinflussung erwarten. Leider ist das zur Verfügung stehende experimentelle Material noch sehr gering.

Tabelle 1. Enolgehalt.

Lösungsmittel	Acetessigester		Acetylaceton	
	bei 0°	bei 25°	bei 0°	bei 25°
Methylalkohol .	7.1%	5.9%	69.4%	64.4%
Äthylalkohol .	13.0%	10.5%	73.0%	70.0%
Amylalkohol .	21.2%	16.6%	77.0%	76.0%

Tabelle 1 bringt das Enol-Ketogleichgewicht¹⁾ für alkoholische Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton. In Fig. 3 ist der Enolgehalt in drei Alkoholen als Ordinate und die Verschiebung der Absorptionsbande von Propionaldehyd in Methanol- und Äthanollösung (in Prozenten der Verschiebung in Methanol) als Abszisse aufgetragen. In der Annahme einer linearen Beziehung ist dann die Bandenverschiebung der Propionaldehydabsorption in Amylalkohol extrapoliert. Man findet so mit Hilfe der Acetessigesterwerte 46.2 bis 47.4%, und der Acetylacetonwerte 50.9 bis 51.3% der Verschiebung in Methanol, während aus der Absorption des Propionaldehyds in der Reihe

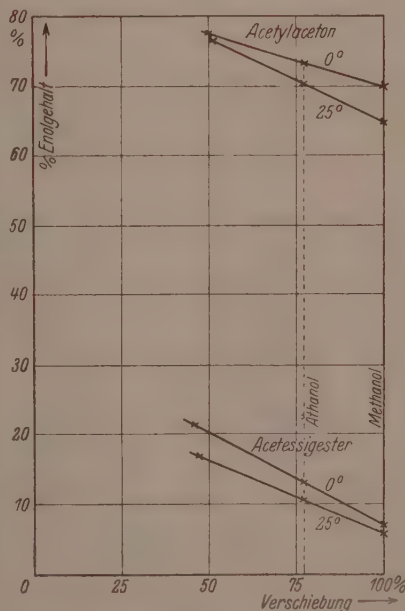


Fig. 3. Enol-, Keto-Gleichgewichte in verschiedenen Alkoholen.

der homologen Alkohole eine Verschiebung von etwa 52% gewonnen wird. Die Übereinstimmung ist sehr gut, zumal anzunehmen ist, dass die Bandenverschiebung von Acetylaceton und Acetessigester

¹⁾ P. GROSSMANN, Z. physikal. Ch. **109**, 305. 1924.

nicht genau denselben Gang aufweisen wie die Verschiebung des Propionaldehyds.

Für die von MENSCHUTKIN¹⁾ untersuchte Bildung von Tetraäthylammoniumjodid aus Triäthylamin und Jodäthyl zeigen Tabelle 2 und Fig. 4 das entsprechende. Der für *i*-Propanol extrapolierte Wert 61·6 % stimmt etwas schlechter mit der aus der Propionaldehyd-Alkoholreihe geschätzten Verschiebung (etwa 54 %) überein, offenbar deshalb, weil

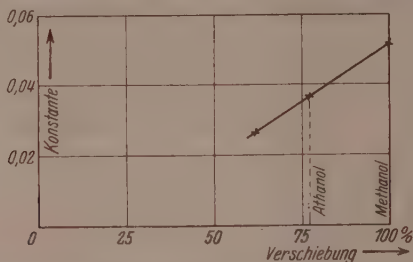


Fig. 4. Reaktionskonstante der Tetraäthylammoniumjodidbildung in verschiedenen Alkoholen.

die Verschiebung der Absorption des Jods im Äthyljodid und der Aminogruppe in Triäthylamin wohl in etwas anderer Weise von dem Bau des Alkohols abhängig ist, als die Verschiebung der CO-Absorption in Propionaldehyd (und zwar wird die Analogie geringer sein als bei Acetylaceton bzw. Acetessigester).

Tabelle 2. Reaktionskonstante der Tetraäthylammoniumjodidbildung.

Lösungsmittel	Konstante
Methanol . . .	0·0516
Äthanol . . .	0·0366
<i>i</i> -Butanol . . .	0·0258

Es zeigt sich also in beiden Fällen, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage organischer Reaktionen bei gleichem Moment des Lösungsmittels annähernd nach denselben Gesetzmässigkeiten von der Abschirmung der polaren Gruppe des Solvens abhängig ist wie die Verschiebung der Absorption.

¹⁾ MENSCHUTKIN, Z. physikal. Ch. 5, 589. 1890.

Einfluss der Struktur der Reaktionspartner.

Komplizierter wird der Zusammenhang zwischen Reaktionskonstante und sterischer Abschirmung bei einer Veränderung der Struktur der an der Reaktion beteiligten Moleküle. Mit wachsender Abschirmung der polaren Gruppe eines oder mehrerer Reaktionspartner wird einmal die Wahrscheinlichkeit eines günstigen Zusammenstosses und damit die Konzentration der Vorverbindungen geringer, andererseits aber auch infolge gegenseitiger Behinderung, also aus Gründen der Raumerfüllung, die Beständigkeit des Reaktionsprodukts bzw. der Zwischenprodukte oder Reaktionspartner und damit der Grad der Umsetzung der Vorverbindung in das endgültige Reaktionsprodukt beeinflusst.

Als Beispiel bringen wir die alkalische Esterverseifung nach OLSSON¹⁾ und die dort zitierte Esterbildung²⁾.

Tabelle 3. Konstante der alkalischen Esterverseifung der Acetate (in Prozenten der Äthylacetatkonstanten).

Verzweigung in α -Stellung			Primäre Alkohole	
Ordnung	Alkohol	Konstante	Alkohol	Konstante
0	Methanol . .	154.6	Äthanol . .	100
primär	Äthanol . .	100	Propanol . .	83.3
sekundär	<i>i</i> -Propanol .	24.8	Butanol . .	77.4
tertiär	<i>t</i> -Butanol . .	1.69	<i>i</i> -Pentanol .	71.1
			<i>i</i> -Butanol . .	69.7

Sekundäre Alkohole		Tertiäre Alkohole	
Alkohol	Konstante	Alkohol	Konstante
<i>i</i> -Propanol . .	24.8	Trimethyl-carbinol	1.59
<i>s</i> -Butanol . .	16.1	Dimethyl-äthyl-carbinol . .	0.732
<i>s</i> -Pentanol . .	6.69	Dimethyl-propyl-carbinol .	0.682
		Methyl-diäthyl-carbinol . .	0.339

Die Tabellen 3 und 4 lassen deutlich den gleichen Gang der Konstanten mit der Kettenstruktur erkennen wie die Verschiebung. Ein linearer Zusammenhang mit der Verschiebung der Absorption oder eine andere einfache Gesetzmässigkeit besteht nicht. Tabelle 5 bringt

¹⁾ OLSSON, Z. physikal. Ch. 133, 233. 1928. ²⁾ MENSCHUTKIN, Z. physikal. Ch. 1, 611. 1887. 9, 237. 1892.

Tabelle 4. Konstante der alkalischen Verseifung der Äthyl-ester (in Prozenten der Äthylacetatkonstanten).

Verzweigung in α -Stellung		Primäre Säuren	
Säure	Konstante	Säure	Konstante
Ameisensäure .	21300	Propionsäure .	89.6
Essigsäure . . .	100	Buttersäure . .	52.5
Propionsäure .	89.6	Valeriansäure	(50)
<i>i</i> -Buttersäure .	49.2	Capronsäure .	51.9
		Heptylsäure .	51.5
		Laurinsäure .	51.5

den Versuch, die Reaktionskonstante mit einer höheren Potenz der Verschiebung in Zusammenhang zu bringen gemäss der Formel

$$A_{A_1}^n : A_{A_2}^n = k_{A_1} : k_{A_2},$$

worin A die Verschiebung und k die Reaktionskonstante für die Alkohole A_1 und A_2 bedeuten.

Tabelle 5. Esterverseifung der Acetate.

Übergang von	Exponent
Methanol zu Äthanol . .	1.7
Äthanol zu <i>i</i> -Propanol .	3.0
<i>i</i> -Propanol zu <i>t</i> -Butanol .	4.4
Äthanol zu <i>n</i> -Butanol . .	1.1

Es zeigt sich, dass eine Verzweigung in α -Stellung sich bei der Esterverseifung viel stärker bemerkbar macht als bei der Aldehydverschiebung, während die Verlängerung der Kette des primären Alkohols etwa proportionale Veränderungen bewirkt. Dies kann dahin ausgelegt werden, dass für die Verschiebung der Übergang zu Alkoholen höherer Ordnung eine stärkere „Abschirmung“, für die Verseifung dagegen bereits eine „Hinderung“ bedeutet, da im letzten Falle die reagierende polare Gruppe viel stärker eingebaut ist, als die CO -Gruppe in den Aldehyden. Genauere Schlüsse können auf Grund des vorliegenden Materials nicht gezogen werden; hierzu müsste die Verschiebung der betreffenden Esterabsorption in Wasser gegen Heptan bekannt sein, bei der der Gang vermutlich kleiner ist als bei den Aldehyden. Dass tatsächlich die Abschirmung der Hydroxylgruppe des Alkohols massgebend ist für die Reaktionsgeschwindigkeit, ergibt sich aus der Gegenüberstellung der Konstanten für die Esterverseifung und die Esterbildung aus Essigsäureanhydrid und dem be-

treffenden Alkohol in einem neutralen Medium. Diese von OLSSON (loc. cit.) gebrachte Gegenüberstellung zeigt, dass die Esterbildung ebenso wie die Verseifung langsamer verläuft mit besserem Einbau der Hydroxylgruppe, und zwar ist der Gang der Konstanten in beiden Reaktionen auffallend gleich.

Bei der Verseifung der Acetale¹⁾ ist allerdings die Geschwindigkeit bei dem Dimethylacetal des Formaldehyds geringer, als bei dem Dimethylacetal des Acetaldehyds, was wohl auf die Ausnahmestellung des Formaldehyds als ersten Gliedes einer homologen Reihe zurückzuführen ist.

Reaktion bei grossem Überschuss eines Reaktionspartners.

Sehr gut zeigt sich die Bedeutung der Abschirmung für organische Reaktionen im Falle der in der vorangehenden Arbeit untersuchten Aldehyd-Alkohol-Systeme, wo wir entsprechend den Befunden des vorigen Abschnitts zu erwarten haben, dass die Aldehydumsetzung um so langsamer verläuft, je besser beide polare Gruppen abgeschirmt sind, was auch in der voranstehenden Abhandlung sowohl bezüglich der *OH*- als auch der *CO*-Gruppe bestätigt wurde. Während für die Reaktionsgeschwindigkeit wegen des Fehlens einer exakten Kinetik kein quantitatives Material gegeben werden kann, besitzen wir genaue Daten für die im Gleichgewicht vorhandenen Mengen Aldehyd. Da auch die Bandenverschiebung hier für die gleichen Moleküle bekannt ist, ist der Fall der Aldehydumsetzung besonders geeignet für unsere Zwecke. Die Aldehydkonzentration wurde gemessen für die Lösungen von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd und *i*-Butyraldehyd in den ersten drei Alkoholen sowie für Propionaldehyd in Butanol, *i*-Propanol und *t*-Butanol. Aus Fig. 5 entnehmen wir, dass ebenso wie bei der Esterverseifung die Reaktionsfähigkeit im gleichen Sinne zunimmt wie die Verschiebung der Absorption, ohne dass indessen Linearität besteht.

Die Aldehydmenge (gemessen in Prozenten der Aldehydanfangskonzentration) nimmt, wie wir sehen, mit wachsender Abschirmung zu, und zwar äussert sich der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine CH_3 -Gruppe um so stärker, je näher die Substitution an der polaren Gruppe erfolgt; mit wachsender Kettenlänge nähert sich die Gleichgewichtskonzentration einem maximalen Endwert, der bei Übergang zu sekundären Alkoholen erheblich überschritten wird, nämlich

¹⁾ SKRABAL, Z. physikal. Ch. **99**, 310. 1921.

etwa 13% für Propionaldehyd im primären gegenüber 42% im einfachsten sekundären und 88% im einfachsten tertiären Alkohol oder 5% für Methanol als Lösungsmittel primärer Aldehyde gegenüber

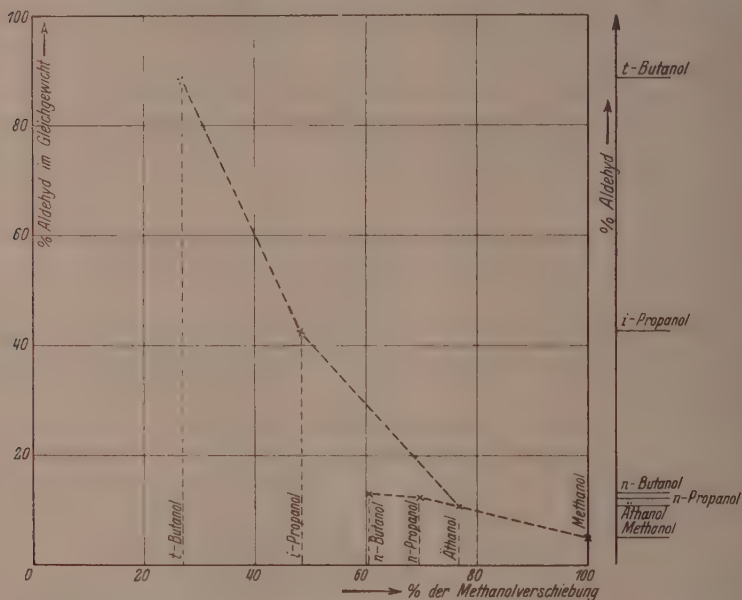


Fig. 5. Aldehydgehalt von Propionaldehyd—Alkohol-Systemen im Gleichgewicht (Anfangskonzentration = 0.1618 molar) bezogen auf Prozente der Bandenverschiebung dieses Aldehyds in den gleichen Alkoholen mit der Bandenverschiebung in Methanol als Bezugswert (100%).

Tabelle 6. Aldehydkonzentration im Gleichgewicht¹⁾ (in Prozenten der Aldehydanfangskonzentration = 0.1618 Mol pro Liter).

	Acetaldehyd	Propionaldehyd	Butyraldehyd	i-Butyraldehyd
Methanol	3.0	5.0	5.2	10.4
Äthanol	8.6	10.8	15.0	18.6
Propanol	8.5	12.4	14.8	19.3
Butanol	(9.2)	12.7		
i-Propanol . . .	(28.1)	42		
t-Butanol		88		

¹⁾ Die eingeklammerten Werte sind nach nicht veröffentlichten Messungen mit G. VOLKERT entnommen (siehe dessen demnächst erscheinende Kieler Dissertation).

10.4% bei *i*-Butyraldehyd (vgl. Tabelle 6 für die anderen Aldehyd—Alkohol-Systeme). Eine Abschirmung der *OH*-Gruppe macht sich stärker bemerkbar, als die gleiche Abschirmung bei der im Radius etwa doppelt so grossen *CO*-Gruppe. Ist eine der Gruppen bereits gut abgeschirmt, so äussert sich der Einfluss einer Substitution bei dem anderen Reaktionspartner nicht mehr so stark, wie das Verhältnis der Werte für *i*-Butyraldehyd in der Alkoholreihe gegenüber den Werten für Acetaldehyd und Propionaldehyd bzw. für Propanol in der Reihe der Aldehyde gegenüber Methanol beweist.

Zusammenfassung.

Eine Betrachtung der Bedeutung der Struktur der Kohlenwasserstoffkette für Reaktionen organischer Dipolmoleküle führt zu der Unterscheidung zwischen einer statistisch begründeten „sterischen Abschirmung“ und der aus dem Grad der Raumerfüllung folgenden „sterischen Hinderung“ der polaren Gruppe. Als Mass für diese Erscheinungen kann die durch die zu betrachtende polare Gruppe bewirkte Verschiebung der Absorptionsbande eines Chromophors gegen seine Normallage bzw. die Verschiebung der Absorptionsbande der Gruppe selbst bei verschiedenen gutem Einbau durch das gleiche Lösungsmittel genommen werden. Zu einer Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und Abschirmung ist also sowohl die Kenntnis von geeigneten, die Reaktion betreffenden Daten wie die Absorptionsbandenverschiebung (gegen Heptan als Normal-lage) erforderlich.

Es zeigt sich, dass eine Variation der Struktur von Lösungsmittelmolekülen, welche durch Solvatationskomplexbildung Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen verändern, denselben Einfluss auf die Reaktion und die Verschiebung der Absorption bewirkt. Strukturelle Veränderungen der an einer Umsetzung beteiligten Moleküle selbst zeigen diese Erscheinung in noch stärkerem Masse. Durch Vergleich von Messreihen dieser Art mit der Raumerfüllung an Modellen, welche die aus spektroskopischen Daten bekannten Grössenverhältnisse der verschiedenen Gruppen richtig wiedergeben, und unter Berücksichtigung der Möglichkeiten freier Drehbarkeit sollte man näheres über die tatsächliche Raumerfüllung der Gruppen erfahren können.

Kiel, Chem. Institut d. Universität, Physikal.-chem. Laboratorium.
Dezember 1930.

Quantenmechanik der Adsorptionskatalyse.

Von

M. Born und V. Weisskopf.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 31.)

Der von BORN und FRANCK angegebene quantentheoretische Mechanismus der Adsorptionskatalyse wird unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Molekül und adsorbierendem Körper durchgerechnet. Die Grössenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit wird für verschiedene Fälle abgeschätzt.

Einleitung.

Kürzlich wurde von BORN und FRANCK¹⁾ eine quantenmechanische Erklärung der Adsorptionskatalyse von Gasreaktionen vorgeschlagen, die auf folgendem Gedanken beruht:

Wir betrachten zunächst den Zusammenstoss zweier Moleküle im Gasraum. Auch wenn dabei eine Umsetzung in andere Moleküle mit positiver Wärmetönung, d. h. unter Verwandlung innerer Energie in kinetische, möglich wäre, wird die Reaktion unter Umständen nur äusserst langsam verlaufen, nämlich, wenn beim Übergang vom Anfangs- in den Endzustand ein hoher Energieberg zu überwinden ist. Die zur Überwindung des Berges nötige kinetische Energie nennt man Aktivierungswärme. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit der Temperatur, weil dabei die Anzahl schneller Moleküle steigt. Die verzögernde Wirkung des Energieberges bleibt auch nach der Quantenmechanik bestehen, obwohl diese bekanntlich eine Durchbrechung der Energieschwelle zulässt³⁾. Denn die Dauer der gaskinetischen Zusammenstösse ist viel zu kurz, als dass während dieser Zeit die Übergangswahrscheinlichkeit über den Berg merkliche Werte annehmen könnte. Bei jedem Stoss setzt der Mechanismus der Wechselwirkung im Augenblick ein, wo eine bestimmte Entfernung der Stosspartner unterschritten ist; die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit hat in

¹⁾ M. BORN und J. FRANCK, Nachr. Götting. Ges. 1930, 77. ²⁾ Der Mechanismus des Aktivierungsvorgangs ist wohl zuerst von F. LONDON quantenmechanisch gedeutet worden (siehe etwa SOMMERFELD-Festschrift, S. 104, Leipzig 1930).

³⁾ Hierauf beruht die Erklärung des radioaktiven Zerfalls nach GAMOW (Z. Physik 5, 204. 1928) und CONDON und GURNEY (Nature 122, 439. 1928. Physic. Rev. 33, 127. 1929), sowie vieler anderer Erscheinungen.

solchen Fällen einen periodischen Verlauf und steigt daher anfänglich quadratisch mit der Zeit an. Die Anlaufzeit und die Periode wachsen ungeheuer rasch mit der Höhe des Energieberges. Nur bei fehlendem oder ganz niedrigem Berge wird die Zeit des Zusammenstosses ausreichen, um einen Übergang zu erzielen; bei höherem Berge werden die Reaktionspartner sich voneinander entfernt haben und die Wechselwirkung wird auf Null gesunken sein, ehe die Übergangswahrscheinlichkeit einen wesentlichen Betrag erreicht hat.

Die Wirkung einer adsorbierenden Wand ist nun leicht zu verstehen: an dieser werden die reagierenden Moleküle festgehalten, so dass die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit Zeit hat, sich zu ihrem Maximalwert zu entwickeln. Die Reaktion wird vor sich gehen, und wenn für hinreichend schnelle Abführung der Energie gesorgt wird, wird auch keine Rückbildung mehr eintreten.

Diese Erklärung hat den Vorzug, dass sie die Unberührtheit der Kontaksubstanz ohne weiteres verständlich macht. Aber auch in solchen Fällen, wo die adsorbierende Wand chemisch mitbeteiligt ist, könnte der beschriebene Mechanismus wesentlich sein. Man hat dann zu denken, dass zwischen adsorbiertem Molekül und Wandatom ein Energieberg liegt, der infolge der langen Adsorptionsdauer durchbrochen werden kann, wodurch eine sekundäre Reaktion ermöglicht wird. Auch sieht man leicht, dass es sich um einen höchst spezifischen Vorgang handelt; denn er verlangt feste Adsorption beider bzw. eines der Reaktionspartner während beträchtlicher Zeiten, ferner schnelle Energieabgabe an die Kontaksubstanz, Forderungen, die für ein bestimmtes Gasgemisch sicher nur durch besondere Kombinationen fester Körper und an besonderen Stellen der Oberfläche („empfindliche Bezirke“) erfüllt sein werden.

Wir möchten keineswegs behaupten, dass die beiden angeführten quantenmechanischen Prozesse in jedem Falle der Adsorptionskatalyse wesentlich sind. Erniedrigung der Energieschwelle, Lösung der primären Bindungen durch den Einfluss der Adsorptionskräfte, Zwischenreaktionen mit den Wandatomen usw. können ausschlaggebende Faktoren sein. Nur die experimentelle Prüfung wird lehren können, wie weit der Einfluss jedes einzelnen Faktors reicht. Um die Diskussion der Frage zu fördern, schien es angebracht, die Theorie etwas genauer durchzuführen¹⁾. In der ursprünglichen Veröffentlichung von BORN

¹⁾ Wir haben Herrn FRANK für wertvolle Hinweise und Ratschläge bei der Diskussion der in Betracht kommenden Faktoren herzlichst zu danken.

und FRANCK ist nämlich die Grössenordnung des Effekts nur sehr summarisch geschätzt worden, und zwar unter folgenden Annahmen:

Das System besitzt zwei Gleichgewichtslagen, um deren jede es harmonisch schwingen kann; es existieren also zwei Reihen stationärer Zustände, die dem System vor und nach der Reaktion zugeordnet sind und die wir Anfangs- und Endreihe nennen wollen. Eine der niedersten Energiestufen der Anfangsreihe soll nahezu exakt mit einer der Endreihe zusammenfallen (Resonanz). Dann ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs aus der Anfangs- in die Endfiguration eine langsam periodische Funktion der Zeit mit der Periode T . Der reziproke Wert von T wurde als Mass der Übergangswahrscheinlichkeit angesehen. An einem Rechenbeispiel (schematisierte Hydrazinbildung $N_2 + 2H_2 \rightarrow N_2H_4$) wurde die Grösse von T als Funktion des Gleichgewichtsabstands a der beiden n Atome vor und nach der Reaktion abgeschätzt und festgestellt, dass innerhalb von etwa 1 Sekunde ein Abstand von etwa 0.8 \AA überbrückt werden kann.

Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass das System nach Erreichung der Endlage nicht wieder zurückspringt, was es bei dem periodischen Charakter der Wahrscheinlichkeit an sich könnte. Entweder muss also die Energie an die Unterlage abströmen, oder die Adsorptionskräfte müssen im Endzustand so geschwächt sein, dass das Reaktionsprodukt in den Gasraum hinausfliegt.

Ein wesentlicher Einwand gegen diese Art der Rechnung ist der, dass der Fall genauer Resonanz je einer Energiestufe in der Anfangs- und Endreihe unendlich unwahrscheinlich ist. Will man diese Schwierigkeit aber umgehen durch Annahme „unscharfer“ Energiestufen infolge der Koppelung mit dem Kristall, so wird die Berechnung der Periode und ihre Deutung als reziproke Übergangswahrscheinlichkeit hinfällig. Die Koppelung mit dem Kristall ändert das Bild wesentlich: Es gibt dann zwei prinzipiell verschiedene Wege, auf denen das Molekülsystem die Endlage erreichen kann. Der erste ist identisch mit dem vorher beschriebenen. Auch wenn die Energie in zwei Niveaus der Anfangs- und Endreihe nicht genau übereinstimmt, gibt es infolge der Wechselwirkungsenergie eine periodisch hin- und herschwingende Wahrscheinlichkeit, das Molekülsystem in einem dieser beiden Niveaus zu finden. Die Verbindung mit der Kristallunterlage dämpft aber diese Schwingung, da das System die Möglichkeit hat, in tiefere Zustände der Endreihe unter Energieabgabe an den Kristall zu fallen, so dass eine Rückkehr in den Anfangszustand unmöglich ist. Der

zweite Weg ist gar nicht an Übereinstimmung der beiden Energien gebunden; es kann nämlich jedes Niveau der Endreihe, das energetisch tiefer liegt als der Anfangszustand, unter Abgabe der Energiedifferenz an den Kristall in einem Elementarakt erreicht werden, genau wie ein Atom im Strahlungsfeld spontane Sprünge unter Energieabgabe an die Strahlung ausführen kann. Das Kristallgitter ist ja ein genaues Analogon zu dem elektromagnetischen Strahlungsfeld in einem abgeschlossenen Hohlraum.

Die beiden Übergangsmöglichkeiten, „strahlungslose“ und „strahlende“ Übergänge, sind von ungefähr derselben Grössenordnung. Die Durchbrechung des Energiesatzes bei den strahlungslosen Übergängen zu solchen Niveaus der Endreihe, die energetisch nicht mit dem Anfangszustand übereinstimmen, ist nur scheinbar, da die ziemlich starke Wechselwirkungsenergie für die Energiedifferenzen aufkommt.

Diese Überlegungen sollen im folgenden näher ausgeführt werden. Dabei benutzen wir die Methode, die kürzlich von WEISSKOPF und WIGNER¹⁾ bei der Quantentheorie der optischen Linienbreite entwickelt worden ist. Unser Ziel ist, die Reaktionsgeschwindigkeit für ein adsorbiertes System als Funktion seiner mechanischen Eigenschaften und der Konstanten der Unterlage auszudrücken. Die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit hängt ausserdem noch von der Herstellung des adsorbierten Zustands und seiner Wiederauflösung in die Gasphase ab. Die Frage, welche Rolle diese Prozesse im Verhältnis zu dem hier behandelten Übergang spielen, kann wohl vorläufig von der Theorie noch nicht beantwortet werden.

I. Gedankengang und Ergebnisse.

Wir wollen das System der reagierenden Moleküle durch folgendes Modell darstellen:

Eine Reihe von Massenzentren (die Atomkerne) wirken aufeinander mit Kräften, die von ihrer Lage abhängen, und es existieren zwei stabile Gleichgewichtslagen, bestimmt durch die Minima der potentiellen Energie. Zur Veranschaulichung wollen wir immer den Fall von zwei Atomen betrachten, deren potentielle Energie V nur von ihrer Entfernung abhängt. Das eine Atom denken wir uns fest und bestimmen die Lage des anderen durch den Abstand r vom ersten Gleichgewichtspunkt (nicht vom anderen Atom; r kann also auch

¹⁾ V. WEISSKOPF und E. WIGNER, Z. Physik 63, 54. 1930.

negative Werte annehmen). Dieser Punkt sei auch Nullpunkt der potentiellen Energie $V(0) = 0$. Mit wachsendem r wachse $V(r)$ monoton bis zur Höhe V_m des Energieberges bei $r = r_m$ und falle dann zum zweiten Minimum bei $r = a$ herab; dieses möge tiefer liegen als das erste, d. h. es sei $V(a) = -U$, $U > 0$ (Fig. 1). In der Umgebung der beiden Minima sei die Funktion $V(r)$ mit guter Näherung durch die Parabel

$$V_1 = 2\pi^2\nu_1^2\mu r^2, \quad V_2 = 2\pi^2\nu_2^2\mu(r-a)^2 - U \quad (1)$$

darstellbar, wobei μ die „effektive“ Masse des schwingenden Teilchens sei; dieses führt also in der Nähe der beiden Gleichgewichtslagen har-

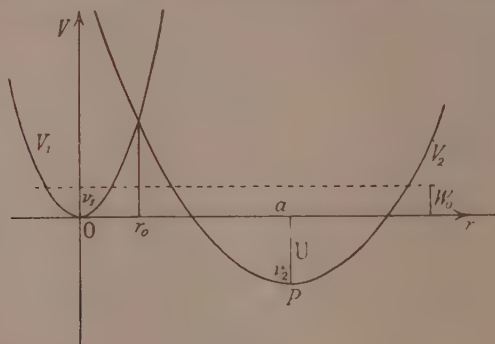


Fig. 1.

monische Schwingungen aus. Wir wollen annehmen, dass es zwei Abstände r_1 und r_2 gäbe derart, dass für kleinere Amplituden V mit V_1 bzw. V_2 identifiziert werden kann:

$$V(r) = \begin{cases} V_1(r), & \text{für } -r_1 < r < r_2, \\ V_2(r), & \text{für } r_2 < r < 2a - r_2. \end{cases} \quad (2)$$

Die Abszisse des Energieberges r_m liege im Intervall r_1 und r_2 :

$$r_1 < r_m < r_2. \quad (3)$$

Der Verlauf von $V(r)$ für $r < -r_1$ und für $r > 2a - r_2$ wird uns nicht interessieren. Die Eigenschwingungen in der Nähe der Gleichgewichtslage genügen also näherungsweise den SCHRÖDINGER-Gleichungen:

$$(T + V_1 - E'_k)u_k = 0, \quad (T + V_2 - E''_l)v_l = 0, \quad (4)$$

wo T die kinetische Energie ist; die E'_k , u_k und E''_l , v_l sind die Eigenwerte und Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators. Wir wollen wieder die Reihe der Zustände E'_k die Anfangsreihe, die Reihe der Zustände E''_l die Endreihe nennen.

Wir können also die Zustände unseres Molekülsystems angeben, indem wir sagen, es befinde sich im Schwingungszustand k um die erste Gleichgewichtslage oder im Schwingungszustand l um die zweite Gleichgewichtslage. Es ist dann anschaulich klar, dass die zu niederen Energiestufen des wirklichen mechanischen Systems gehörigen Eigenwerte und Eigenfunktionen E_n und ψ_n in zwei Klassen zerfallen werden, so dass die der einen Klasse sich wenig von E'_k und u_k , die der anderen wenig von E'_l und v_l unterscheiden. Die Zustände sind somit näherungsweise durch (4) gegeben; sie sind aber nicht stationär, da erstens wegen der endlichen Höhe des Energieberges zwischen den beiden Gleichgewichtslagen ein Zustand der Anfangsreihe in einen der Endreihe übergehen kann, und zweitens durch die Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche Energie an diese abgegeben werden kann. Um eine Störungsrechnung vornehmen zu können, nehmen wir an, dass die beschriebenen Zustände in nullter Näherung stationär sind. Nach Einführung einer Störung H werden ihre Wahrscheinlichkeiten Funktionen der Zeit. Die Störung H besteht erstens aus der Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche und zweitens aus dem Umstand, dass die Zustände des Molekülsystems nur in der Nähe der Gleichgewichtslage durch (4) gegeben sind. Wir schreiben entsprechend $H = H' + H$. Es seien a_{ks}^2 bzw. b_{ls}^2 die Wahrscheinlichkeit des Zustands k der Anfangsreihe bzw. l der Endreihe, verbunden mit dem Kristallschwingungszustand s . Es gelten dann näherungsweise (siehe Abschn. II) die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\hbar}{2\pi i} \dot{a}_{ks} &= (E'_k + E_s^K) a_{ks} + \sum_{k', s'} H'_{ks, k's'} a_{k's'} \\ &\quad + \sum_l \bar{H}_{ks, ls} b_{ls} + \sum_{l s'} H'_{ks, ls'} b_{ls'}, \\ \frac{\hbar}{2\pi i} \dot{b}_{ls} &= (E'_l + E_s^K) b_{ls} + \sum_{l' s'} H_{ls, l's'} b_{l's'} \\ &\quad + \sum_k \bar{H}_{ls, ks} a_{ks} + \sum_{k, s} H_{ls, ks'} a_{ks'}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

wobei z. B. $H'_{ks, k's'}$ die zum Übergang $ks \rightarrow k's'$ gehörige Störungsmatrix ist und E_s^K die Kristallenergie im Schwingungszustand s bedeutet¹⁾. Für die Wechselwirkungsenergie zwischen Kristall- und Molekülzuständen wird ein Ausdruck von der Form

¹⁾ Der Strich an dem Summenzeichen bedeutet, es möge nur über die Werte $s' \neq s$ summiert werden.

$$H' = \frac{K}{2} (u - r)^2 \quad (6)$$

gebraucht, wo u die Verrückung eines Kristallatoms an der Oberfläche ist, an das sich das adsorbierte Molekül angeheftet hat. Dann ist $\frac{K}{2} u^2$ ein kleiner Zusatz zur Kristallenergie, den man auch streichen kann; vernachlässigen wir ausserdem das Glied mit r^2 , so wird

$$H' = -Kur. \quad (6a)$$

Die Schwingungen des Kristalls lassen sich durch Normalkoordinaten q beschreiben, deren jede einen harmonischen Oszillator darstellt. Die Verrückung u des Oberflächenatoms ist eine lineare Funktion q . Bildet man ihre Matrix bezüglich der Eigenfunktionen Φ_s des Kristalls, so sind alle Elemente u_{ss} Null, ausser denen, bei denen sich s und s' durch den Sprung einer Normalschwingung um ein Quant unterscheiden. Dasselbe gilt für die Matricelemente von H' .

Zur Lösung der Gleichungen (5) wird nun das Verfahren von WEISSKOPF und WIGNER angewendet. Das besteht darin, dass man bei vorgegebenem Anfangszustand in den Gleichungen (5) von vornherein alle solchen Glieder streicht, die gemäss ihrer physikalischen Bedeutung nur geringen Einfluss auf den Ablauf des Vorgangs haben können: das sind die Terme, die Zuständen entsprechen, die energetisch weit vom Ausgangszustand entfernt sind.

Wir setzen voraus, dass die Temperatur nicht zu hoch sei. Es sollen die Kristallschwingungen, deren Quant ausreichen würde, das Molekül in ein höheres Niveau zu heben (also anzuregen), nicht oder unzureichend erregt sein¹⁾. Wir haben dann als Anfangszustand: Molekül im Grundzustand a der Anfangsreihe ($k=0$); alle in Betracht kommenden Kristallschwingungen im Grundzustand.

Von diesem Anfangszustand a wird das System in einen Zustand springen, bei dem das Molekül in einem Zustand B der Endreihe ist; dabei könnte zugleich die Normalschwingung v_q des Kristalls angeregt werden, deren Frequenz mit der Energiedifferenz $A-B$ nahezu übereinstimmt; den so erreichten Zustand nennen wir b_q . Was vom b_q aus noch weiter geschieht, interessiert uns nicht, da es auf die Wahrscheinlichkeit des Anfangszustands keinen Einfluss mehr haben wird. Den von a direkt erreichten Zustand, bei dem das Molekül in B , der

¹⁾ Das Zusammenwirken von mehreren kleinen Quanten kommt nicht in Betracht. Es ist ebenso unwahrscheinlich, wie die Lichtabsorption von zwei Lichtquanten in einem Akt, welche in Summa die Sprungfrequenz ergeben.

Kristall aber unverändert geblieben ist, nennen wir b . Von ihm aus fällt das Molekül in andere Zustände Q der Endreihe, während zugleich eine Normalschwingung ν_q des Kristalls angeregt wird, deren Frequenz mit der Energiedifferenz $B-Q$ übereinstimmt; diese Zustände des Gesamtsystems bezeichnen wir mit q_q . Sodann folgen Sprünge nach Zuständen mit zwei erregten Normalschwingungen q'_{q_0} usw.; diese sollen nicht mehr berücksichtigt werden, denn es ist klar, dass die Wahrscheinlichkeit des Übergangs des Moleküls aus der Anfangslage A in B davon nicht merklich beeinflusst wird. Auf Grund dieser Annahmen vereinfacht sich das Gleichungssystem (5) folgendermaßen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{h}{2\pi i} \dot{a} &= E_a^A + \bar{H}_b^a b + \sum_q H'_{bq}^a b_q, \\ \frac{h}{2\pi i} \dot{b} &= E^B b + \bar{H}_a^b a + \sum_Q \sum_q H'_{qQ}^b q_q, \\ \frac{h}{2\pi i} \dot{b}_q &= (E^B + h\nu_q) b_q + H_a^{bq} a, \\ \frac{h}{2\pi i} \dot{q}_q &= (E^Q + h\nu_q) q_q + H_b^{qQ} b, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wo die Bedeutung der Matricelemente aus den Indices unmittelbar zu erkennen ist. Die Summe über q ist nur über solche Werte von q zu nehmen, für die ν_q in der Nähe der Energiedifferenz $B-Q$ bzw. $A-B$ liegt.

Von der Lösung von (7) interessiert uns nur die Amplitude a , deren Quadrat die Wahrscheinlichkeit W bestimmt, das Molekül im Anfangszustand zu finden. Es ergibt sich, dass W exponentiell abklingt; es existiert also eine Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit in das Niveau B der Endreihe, für die die Rechnung folgenden Ausdruck ergibt [siehe Abschn. II, § 1 (33)]:

$$\Gamma_B^A = 4\pi\gamma_B^A + \frac{4\pi}{h^2} \frac{|\bar{H}_b^a|^2 \gamma^B}{(\gamma^B)^2 + (\nu_B^A)^2}; \quad (8)$$

dabei ist gesetzt

$$\nu_B^A = \frac{1}{h} (E^A - E^B), \quad \gamma_B^A = f_B^A(\nu_B^A), \quad \gamma^B = \sum_Q f_Q^B(\nu_Q^B), \quad (9)$$

wo die Funktionen $f_B^A(\nu)$ so definiert sind:

$$f_B^A(\nu) d\nu = \frac{\pi}{h^2} \sum_{\nu_q}^{\nu_q + d\nu} |H'_{bq}^a|^2. \quad (10)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangszustand A in die Endreihe überhaupt (d. h. in alle tieferen Zustände B) erhält man bei hinreichend kleiner Koppelung von Anfangs- und Endreihe (kleinem $\frac{1}{h} H_b^a$) durch Addition der jedem Einzelübergang entsprechenden Ausdrücke (8):

$$\Gamma^A = \sum_B \Gamma_B^A. \quad (11)$$

Es genügt daher, die Formel (8) für einen Übergang zu diskutieren.

$\Gamma_B^A = \Gamma_{1B}^A + \Gamma_{2B}^A$ besteht aus zwei Bestandteilen, entsprechend dem Umstand, dass B mit oder ohne Energieabgabe an den Kristall zu erreichen ist. $\Gamma_{1B}^A = 4\pi\gamma_B^A$ entspricht dem Übergang mit Emission einer Schallwelle;

$$\Gamma_{2B}^A = \frac{4\pi}{h^2} \frac{|H_b^a|^2 \gamma^B}{(\gamma^B)^2 + (\gamma_B^A)^2}$$

entspricht dem strahlungslosen Übergang von A nach B . Der erste Bestandteil Γ_{1B}^A ist völlig analog zu einer spontanen Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Niveaus A und B eines Atoms unter Emission einer Spektrallinie. Er hat den Wert

$$\Gamma_{1B}^A = |r_{AB}|^2 C \quad (12)$$

wenn $E^A > E^B$, sonst Null., wobei r_{AB} das Matricelement der Lagekoordinate r für den Übergang $A-B$ und C eine Konstante ist, die von der Bindung des Molekülsystems an den Kristall abhängt. Da A und B zwei verschiedenen Gleichgewichtslagen angehören, ist das Matricelement r_{AB} sehr stark von ihrem Abstand a abhängig. Für die Ausrechnung des Elements führen wir die dimensionslose Grösse

$$P = \frac{4\pi^2 \mu \nu_1 \nu_2}{h(\nu_1 + \nu_2)} a^2 \quad (13)$$

ein [siehe Abschn. II, (43)], die von der effektiven Masse μ der Schwingungen in den beiden Gleichgewichtslagen, von ihren Frequenzen ν_1 und ν_2 und von dem Abstand a der beiden Lagen abhängt. Dann ist in grober Näherung [nach Abschn. II, (47) und (44)]

$$r_{AB} = \bar{a} \frac{1}{l!} \left(\frac{2\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \right)^{l+1} P^l e^{-P}, \quad (14)$$

wobei l die Schwingungsquantenzahl von B bedeutet und \bar{a} eine atomare Länge von der Grössenordnung a ist, die wir im folgenden

gleich 10^{-8} setzen. Die Konstante C ergibt sich nach Abschn. II, (48) zu

$$C = \frac{9}{2} \frac{K^2}{h} \frac{\nu_B^A}{\nu_{\max}^3 m_k}. \quad (15)$$

Hier bedeutet m_k die Masse eines Kristallatoms und ν_{\max} die DEBYESche Grenzfrequenz, die zur Darstellung der spezifischen Wärme dient. Die Konstante K der Adsorptionskräfte [siehe (6)] drücken wir durch eine Schwingungszahl $\bar{\nu}$ aus, nämlich die, mit der das Molekül an der Oberfläche gegen den Kristall vibriert. Ist μ die effektive Masse des adsorbierten Moleküls, so ist

$$K = 4 \pi^2 \mu \bar{\nu}^2, \quad (15a)$$

und man erhält schliesslich

$$C = \frac{1}{h} \frac{72 \pi^4 \mu^2 \bar{\nu}^4 \nu_B^A}{m_k \nu_{\max}^3}. \quad (15b)$$

Für eine grobe numerische Abschätzung nehmen wir an, dass die ultraroten Eigenschwingungen des Moleküls in beiden Gleichgewichtslagen Wellenlängen von etwa 5μ entsprechen. Wir dürfen auch ohne grosse Fehler die beiden Frequenzen $\bar{\nu}$ und ν_{\max} von der gleichen Grössenordnung annehmen, so dass wir setzen:

$$\nu_1 = \nu_2 = \bar{\nu} = \nu_{\max} = 6 \cdot 10^{13} = \nu_0.$$

Für die effektive Masse μ nehmen wir das Sechsfache des H -Atoms, d. h. $\mu = 10^{-23}$; die Masse des Kristallatoms sei näherungsweise auch gleich 10^{-23} gesetzt.

Mit diesen Vereinfachungen erhalten wir

$$\Gamma_{1B}^A \approx 7 \cdot 10^4 \nu_B^A \frac{P^{2l}}{(l!)^2} e^{-2P}. \quad (16)$$

Messen wir a in ÅNGSTRÖM-Einheiten, so wird $P = 180 a^2$; solange also l kleiner oder von der Grössenordnung 100 ist, wächst der Faktor $\frac{P^{2l}}{(l!)^2}$ sehr stark mit steigendem l . Wir führen nun die Quantenzahl l^0 ein; sie sei die Quantenzahl jenes Zustands B der Endreihe, dessen Energie dem Anfangszustand A am nächsten liegt, wobei aber $E^B < E^A$ sein soll. l^0 sei von der Grössenordnung 10^1 bis 10^2 . Dann ist Γ_{1B}^A für $l = l^0$ sicher weitaus am grössten, sofern nicht $\nu_B^A \ll \nu_0$. In diesem Falle trete $l^0 - 1$ an die Stelle von l^0 . Wir dürfen neben diesem Wert die Übergangswahrscheinlichkeiten in alle anderen Niveaus B $l < l^0$ vernachlässigen.

Der zweite Bestandteil I_{2B}^{A1} der Übergangswahrscheinlichkeit ist nicht an die Bedingung $E^B < E^A$ gebunden. Jedoch hat auch dieser für $E^B \sim E^A$ ein starkes Maximum, da γ^B — die durch die Koppelung mit dem Kristall hervorgerufene Niveauunschärfe von B — klein gegen die Frequenzunterschiede B ist. Auch hier werden die B , deren l in der Nähe von l^0 ist, stark bevorzugt¹⁾. Nach der Rechnung im Anhang [Formeln (44) und (45)] ist

$$\bar{H}_b^a = \bar{V} \left(\frac{2\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \right)^l P^l e^{-P},$$

wobei V ein Energiewert von der Grössenordnung der Höhe der Energieschwelle ist. Wir werden $V = 10^{-11}$ setzen. Weiter ist [siehe (49) und (15a)]

$$\gamma^B = \frac{q}{4\pi} \frac{\mu}{m_e} \frac{\bar{\nu}^4}{\nu_{\max}^3} l.$$

Wenn wir die vorhin aufgestellten Vereinfachungen durchführen, erhalten wir für γ^B ungefähr dieselbe Grössenordnung wie ν_0 , so dass wir den Faktor $\frac{\gamma_B}{(\gamma^B)^2 + (\nu_B^A)^2}$ durch $\frac{1}{\nu_0}$ grössenordnungsmässig ersetzen, da $E^B \approx E^A$ sein soll. Wir erhalten dann für

$$I_{2B}^A \approx 10^{18} \frac{P^{2l}}{(l!)^2} e^{-2P}. \quad (17)$$

Um dies mit I_{1B}^A zu vergleichen, setzen wir in (16) ν_B^A ungefähr gleich 10^{13} bis 10^{14} . Die beiden I sind also von fast gleicher Ordnung; I_{2B}^A , die Wahrscheinlichkeit des direkten Übergangs ohne Abgabe von Energie an den Kristall, scheint aber etwas grösser zu sein. Die Abhängigkeit von der Entfernung a und der Quantenzahl l steckt hauptsächlich in den beiden I gemeinsamem Faktor $\frac{P^{2l}}{(l!)^2} e^{-2P}$. Wir tabellieren im folgenden I_{2B}^A in Abhängigkeit von l und a . Die Abhängigkeit von I_{1B}^A von diesen Grössen ist im wesentlichen dieselbe. Die entsprechenden Werte sind bloss etwas kleiner. Ausserdem sind die Werte von I_{1B}^A nur dann von Null verschieden, wenn $E^B < E^A$ ist.

1) Im Falle völliger Resonanz, $\nu_B^A = 0$, wird $I_{1B}^A = 0$ und $I_{2B}^A = \frac{4\pi}{\hbar^2} \frac{(\bar{H}_b^a)^2}{(\nu^B)^2}$. Vergleicht man dies mit der von BORN und FRANK für diesen Fall berechneten Übergangswahrscheinlichkeit, welche gleich der Schwebungsfrequenz über die Energieschwelle $N_n^A = \frac{1}{\hbar} H_n^A$ war, so sieht man, dass jene in Wirklichkeit viel kleiner ist, da die „Linienbreite“ γ^B , wie die folgende Rechnung zeigt, zwar kleiner als die Oszillatorfrequenz der Endreihe, aber doch viel grösser als die Schwebungsfrequenz N_B^A ist.

Γ_B^A	$l=10$	$l=15$	$l=20$	$l=25$	$l=30$
$a=0.4$	$(9 \cdot 10^{16})$	$(3 \cdot 10^{24})$	$(3 \cdot 10^{28})$	$(3 \cdot 10^{33})$	$(6 \cdot 10^{37})$
$a=0.6$	$2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^6$	$(1 \cdot 10^{13})$	$(7 \cdot 10^{18})$
$a=0.8$	$9 \cdot 10^{-57}$	$3 \cdot 10^{-41}$	$3 \cdot 10^{-32}$	$3 \cdot 10^{-24}$	$4 \cdot 10^{-17}$
$a=1.0$	$4 \cdot 10^{-106}$	$1 \cdot 10^{-94}$	$1 \cdot 10^{-84}$	$1 \cdot 10^{-75}$	$1 \cdot 10^{-67}$

Die eingeklammerten Werte, die von der Grössenordnung von $\gamma^B \sim 10^{13}$ oder grösser sind, entsprechen nicht mehr dem Gültigkeitsbereich der Rechnungen, bei denen hier angenommen wurde, dass die Übergangswahrscheinlichkeit über die Energieschwelle stets klein gegen die Übergangswahrscheinlichkeiten sein soll, die sich innerhalb einer Gleichgewichtslage abspielen, wie z. B. γ^B , das die Wahrscheinlichkeit des Sprunges $B \rightarrow Q$ innerhalb der Endreihe angibt. Diese Voraussetzung wird bei zu kleinem Abstand oder zu hohem l durchbrochen.

Man erkennt die ungeheure Empfindlichkeit von Γ_B^A gegen Änderungen von a und l . Soll die Abklingungszeit $\frac{1}{\Gamma_B^A}$ nicht viel grösser sein als 1 Sekunde, so darf z. B. für $l=15$ die Abstandsänderung a nur 0.6 \AA betragen, und bei $l=30$ braucht a nur wenig grösser, etwa gleich 0.7 \AA zu sein; dann aber ist für $a=0.6 \text{ \AA}$ die Reaktionsgeschwindigkeit schon von der Ordnung 10^{-19} .

Diese starke Empfindlichkeit wird vielleicht plausibler gemacht, wenn man die rein thermische Überschreitung der Energieschwelle zwischen den beiden Gleichgewichtslagen betrachtet. Nehmen wir an, der Energieberg wäre bloss durch den Schnitt der beiden Kurven der potentiellen Energie V_1 und V_2 nach (4) gegeben, so wäre die Höhe dieser Schwelle V_0 , also der Schnittpunkt der beiden Parabeln V_1 und V_2 :

$$V_0 = \frac{\kappa^2 a^2 - U}{4\kappa a} \quad \kappa = 2\pi^2 \nu_0^2 \mu. \quad (17a)$$

Setzen wir zur Übersichtsrechnung $U=0$, so erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass die Energieschwelle bei der Temperatur T überschritten wird:

$$\frac{1}{kT} e^{-\frac{V_0}{kT}} = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\kappa^2 a^2}{4kT}}.$$

Nun ist $\frac{\kappa^2 a^2}{4kT}$ von der Grössenordnung P , so dass also auch klassisch die gleiche Empfindlichkeit im Abstand a auftritt. Die klassische Wahrscheinlichkeit hängt sehr stark von der Höhe des Energieberges V_0 ab, die ja sehr unsicher ist und schwerlich mit (17a)

übereinstimmen wird. Eine ähnlich starke Abhängigkeit im Exponenten der e -Potenz scheint in der quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeit (17) nicht aufzutreten. Das liegt aber bloss daran, dass unsere Rechnungen für kleine Störungen, d. h. für geringe Abweichungen von der Höhe der Energieschwelle V_0 gültig sind. Dies ist wohl eine Schwäche, die aber das rein qualitative Resultat nicht beeinträchtigt, welches darin zusammengefasst werden kann:

Es ist quantenmechanisch möglich, dass das Überschreiten der Energieschwelle unabhängig von der thermischen Energie, in einigen Sekunden vor sich geht, wenn die Entfernung der Anfangslage von der Endlage von der Grössenordnung 0.5 \AA ist.

II. Rechnerische Ergänzungen.

§ 1. Berechnung der Wahrscheinlichkeitsamplituden.

Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit eines Teilchens aus einer Gleichgewichtslage in eine andere, stösst man auf eine prinzipielle Schwierigkeit, auf die anscheinend in der Literatur noch nirgends hingewiesen wurde, obwohl sie bei zahlreichen Fragen (z. B. bei den Termberechnungen von Atomen und Molekülen) auftritt. Wir wollen daher hier kurz darauf eingehen. Die Eigenfunktionen $u_k(r)$ und $v_l(r)$ der Näherungsgleichungen (4)

$$(T + V_1 - E'_k)u_k = 0, \quad (T + V_2 - E'_l)v_l = 0. \quad (4)$$

bilden nämlich je ein vollständiges Orthogonalsystem im Intervall $-\infty < r < \infty$. Will man nun die niederen Eigenfunktionen u_k und v_l als Näherungen der wirklichen Eigenfunktionen ψ ansehen, so wird man den Ansatz

$$\psi = \sum_k a_k u_k + \sum_l b_l v_l \quad (18)$$

machen und damit in die SCHRÖDINGER-Gleichung des wirklichen Systems

$$(T + V - E)\psi = 0$$

eingehen. Eine solche Entwicklung (18) nach den Funktionen zweier vollständiger Systeme ist aber natürlich unerlaubt; man kann ja bereits durch die u_k allein (oder die v_l allein) jede Funktion darstellen¹⁾, die a_k und b_l sind also nicht unabhängig. [Man setze

¹⁾ Ganz dasselbe gilt z. B. beim Zweielektronenproblem (He-Atom) und in ähnlichen Fällen. Man bildet dort die Kombinationen $u(x_1)v(x_2) + u(x_2)v(x_1)$ und $u(x_1)v(x_2) - u(x_2)v(x_1)$ und entwickelt gerade Funktionen von x_1, x_2 nach dem ersten, ungerade nach dem zweiten System. Dabei ist doch klar, dass sich bereits jede Funktion nach den Produkten $u(x_1)v(x_2)$ entwickeln lässt. Die Lösung der Schwierigkeit ist genau dieselbe, wie im Text ausgeführt.

$$v_l = \sum_k \beta_k^l u_k$$

und hat dann

$$\psi = \sum_k (a_k + \sum_l \beta_k^l b_l) u_k,$$

also

$$a_k + \sum_l \beta_k^l b_l = (\psi u_k),$$

und dies sind, bei gegebenem ψ , Relationen zwischen den a_k und b_l .]

Trotzdem ist der Ansatz (18) durchaus sinnvoll, man muss ihn nur geeignet interpretieren: Die Summen sind nicht über alle „unge störten“ Eigenfunktionen zu erstrecken, sondern nur über eine kleine Anzahl der zu niederen Energiestufen gehörigen; sie sollen die Funktion ψ nicht im Sinne einer konvergenten Reihe darstellen, sondern nur praktisch approximieren. Ist nun ψ eine Funktion, die einem u_k ähnlich verläuft, also in der Gegend der ersten Gleichgewichtslage oszilliert, weiter aussen aber rasch sehr klein wird, so wird die durch die Störungsrechnung zu ermittelnde Abweichung $\psi - u_k$ gerade darin bestehen, dass eine schwache Oszillation in der Gegend der zweiten Gleichgewichtslage hinzukommt. Natürlich wäre es prinzipiell möglich, auch diese durch die u_k allein darzustellen; dagegen ist unter Umständen eine kleine Anzahl der v_l von niedriger Nummer hierfür ausreichend¹⁾).

Damit ist der Ansatz (18) gerechtfertigt und genügt auch zur genäherten Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des isolierten Molekülsystems. Unser Problem ist aber komplizierter: Das Molekül ist an ein anderes System, an den adsorbierenden Kristall, gekoppelt, und gefragt ist nach der Übergangswahrscheinlichkeit aus einem Zustand der Anfangsreihe (E nahe bei einem E_k') in einen der Endreihe (E nahe bei einem E_l''). Das Gesamtsystem Molekül + Kristall ist also in einem gegebenen Energiezustand, nicht das Molekül für sich. Die Eigenfunktionen dieses Gesamtsystems sind in nullter Näherung die Produkte $u_k \Phi_s$ und $v_l \Phi_s$ je nachdem, ob das Molekülsystem in einem Zustand der Anfangsreihe oder der Endreihe liegt. Φ_s sind die Eigenfunktionen des Kristalls im Schwingungszustand s .

¹⁾ Krass ausgedrückt: Man kann prinzipiell den Schwingungszustand eines Atoms auf der Sonne nach den Eigenfunktionen eines Atoms hier auf der Erde entwickeln. Es wäre aber nicht sehr bequem. Hier liegt ein Fall vor, wo die mathematischen Methoden der konvergenten Reihe praktisch gänzlich unbrauchbar, ja sinnlos werden.

Die Eigenfunktionen des Gesamtsystems sind aber nicht durchweg orthogonal, da die u_k und v_l nicht orthogonal zueinander sind. Es ist

$$\int u_k \Phi_s v_l \Phi_{s'} \cdot dr dq = \int u_k v_l dr \delta_{ss'} = \varepsilon_{kl} \delta_{ss'}.$$

ε_{kl} ist klein gegen Eins, da u_k und v_l nach (4) Oszillatoreigenfunktionen um verschiedene Gleichgewichtslagen sind. Für die Wahrscheinlichkeiten der Zustände des Gesamtsystems würde das Gleichungssystem (5) exakt gelten, wenn $\varepsilon_{kl} = 0$, also wenn die Eigenfunktionen exakt orthogonal wären. (5) gilt aber auch näherungsweise, wenn $\varepsilon_{kl} \ll 1$ ist und die Änderungen der Wahrscheinlichkeiten infolge nicht allzu starker Störungsenergie nicht zu rasch vor sich gehen.

Wir wollen nun die Gleichungen (5) lösen¹⁾. Zur Vereinfachung normieren wir die Energie des Anfangszustands E^A auf Null, ferner setzen wir:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\hbar} (E^A - E^B) &= \nu_B^A, \\ \frac{1}{\hbar} (E^B - E^Q) &= \nu_Q^B. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Die grösste Energieabweichung ε , die wir bei der Wechselwirkung mit dem Kristall berücksichtigen, soll gross gegen die im Mittel stattfindenden, aber klein gegen ν_Q^B und ν_B^A sein. Dann haben wir:

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } \frac{1}{2\pi i} \dot{a} &= \frac{1}{\hbar} H_b^a b + \sum_{\nu_Q = \nu_B^A - \varepsilon}^{\nu_B^A + \varepsilon} H_{b_q}^a b_q, \\ \text{b) } \frac{1}{2\pi i} \dot{b} &= \frac{1}{\hbar} H_a^b a + \frac{1}{\hbar} \sum_Q \sum_{\nu_Q = \nu_Q^B - \varepsilon}^{\nu_Q^B + \varepsilon} H_{q_Q}^b q_Q - \nu_B^A b, \\ \text{c) } \frac{1}{2\pi i} \dot{b}_q &= \frac{1}{\hbar} H_a^{b_q} a + (\nu_Q - \nu_B^A) b_q, \\ \text{d) } \frac{1}{2\pi i} \dot{q}_Q &= \frac{1}{\hbar} H_b^{q_Q} b + (\nu_Q - \nu_Q^B) q_Q. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Die Lösung setzen wir an in der Form:

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } a &= \alpha e^{-2\pi\gamma_1 t} + (1-\alpha) e^{-2\pi\gamma_2 t}, \\ \text{b) } b &= \beta (e^{-2\pi\gamma_1 t} - e^{-2\pi\gamma_2 t}), \\ \text{c) } b_q &= \beta_q^{(1)} e^{-2\pi\gamma_1 t} + \beta_q^{(2)} e^{-2\pi\gamma_2 t} - (\beta_q^{(1)} + \beta_q^{(2)}) e^{-2\pi\gamma_Q^B t}, \\ \text{d) } q_Q &= \chi_Q^{(1)} e^{-2\pi\gamma_1 t} + \chi_Q^{(2)} e^{-2\pi\gamma_2 t} - (\chi_Q^{(1)} + \chi_Q^{(2)}) e^{-2\pi\gamma t}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

¹⁾ Siehe hierzu V. WEISSKOPF und E. WIGNER, Z. Physik **63**, 54. 1930.

Dann ist, wie es sein muss, für $t=0$: $\alpha=1$, $b=0$, $b_q=0$, $q_q=0$. Wir zeigen, dass die Konstanten α , β , $\beta_q^{(1)}$, $\beta_q^{(2)}$, $\chi_q^{(1)}$, $\chi_q^{(2)}$, γ_1 , γ_2 , ... sich gerade so bestimmen lassen, dass die Gleichungen (20) erfüllt sind. Wir setzen zuerst (21) in (20d) ein und erhalten durch Koeffizientenvergleichung:

$$i\chi_q^{(1)}\gamma_1 = \frac{1}{\hbar} H_b^{q_0}\beta + (v_q - v_Q^B)\chi_q^{(1)},$$

$$i\chi_q^{(2)}\gamma_2 = -\frac{1}{\hbar} H_b^{q_0}\beta + (v_q - v_Q^B)\chi_q^{(2)}$$

$$i(\chi_q^{(1)} + \chi_q^{(2)})\gamma_q^Q = (v_q - v_Q^B)(\chi_q^{(1)} + \chi_q^{(2)}),$$

und daraus

$$\left. \begin{aligned} \gamma_q^Q &= -i(v_q - v_Q^B), \\ \chi_q^{(1)} &= \frac{1}{\hbar} \frac{\beta H_b^{q_0}}{i\gamma_1 - (v_q - v_Q^B)}, \\ \chi_q^{(2)} &= -\frac{1}{\hbar} \frac{\beta H_b^{q_0}}{i\gamma_2 - (v_q - v_Q^B)}. \end{aligned} \right\} \quad (22a)$$

und entsprechend durch Einsetzen von (21) und (20c):

$$\left. \begin{aligned} \gamma_q^B &= -i(v_q - v_B^A), \\ \beta_q^{(1)} &= \frac{1}{\hbar} \frac{\alpha H_a^{b_0}}{i\gamma_1 - (v_q - v_B^A)}, \\ \beta_q^{(2)} &= \frac{1}{\hbar} \frac{(1-\alpha) H_a^{b_0}}{i\gamma_2 - (v_q - v_B^A)}. \end{aligned} \right\} \quad (22b)$$

Unter Benutzung dieser Werte gehen wir mit dem Ansatz (21) in (20b) ein:

$$\left. \begin{aligned} &i\beta(\gamma_1 e^{-2\pi\gamma_1 t} - \gamma_2 e^{-2\pi\gamma_2 t}) \\ &= \frac{1}{\hbar} H_a^b (\alpha e^{-2\pi\gamma_1 t} + (1-\alpha) e^{-2\pi\gamma_2 t}) \\ &+ \beta \sum_Q \sum_q \frac{1}{\hbar^2} |H_{qQ}^b|^2 \frac{e^{-2\pi\gamma_1 t} - e^{2\pi i(v_q - v_Q^B)t}}{i\gamma_1 - v_q + v_Q^B} \\ &- \beta \sum_Q \sum_q \frac{1}{\hbar^2} |H_{qQ}^b|^2 \frac{e^{-2\pi\gamma_2 t} - e^{2\pi i(v_q - v_Q^B)t}}{i\gamma_2 - v_q + v_Q^B} \\ &- v_B^A \beta (e^{-2\pi\gamma_1 t} - e^{-2\pi\gamma_2 t}). \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Die Summen über q werden nun in üblicher Weise durch Integrale ersetzt. Wir definieren zunächst die Frequenzfunktionen

$$f_Q^B(\nu) d\nu = \frac{\pi}{h^2} \sum_{\nu_Q=\nu}^{\nu+\delta\nu} |H_{qQ}^b|^2, \quad f_B^A(\nu) d\nu = \frac{\pi}{h^2} \sum_{\nu_Q=\nu}^{\nu+\delta\nu} |H_{bQ}^a|^2 \quad (24)$$

und bilden aus ihr die Konstanten

$$\gamma^B = \sum_Q f_Q^B(\nu_Q^B), \quad \gamma_B^A = f_B^A(\nu_B^A). \quad (25)$$

Dann wird z. B. unter der Voraussetzung $\gamma_1 \ll \nu_Q^B$:

$$\begin{aligned} \sum_Q \frac{1}{h^2} |H_q^b|^2 \frac{e^{-2\pi\gamma_1 t} - e^{-2\pi i(\nu_Q - \nu_Q^B)t}}{i\gamma_1 - \nu_Q + \nu_Q^B} \\ = -e^{-2\pi\gamma_1 t} \frac{1}{\pi} f_B^Q(\nu_Q^B) \int_{\nu_Q^B - \epsilon}^{\nu_Q^B + \epsilon} \frac{1 - e^{2\pi i(\nu - \nu_Q^B - i\gamma_1)t}}{\nu - \nu_Q^B - i\gamma_1} d\nu \\ \approx -e^{2\pi\gamma_1 t} f_B^Q(\nu_Q^B) \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - e^{ixt}}{x} dx = f_B^Q(\nu_Q^B) e^{-2\pi\gamma_1 t}. \end{aligned}$$

Mithin wird aus (23):

$$\begin{aligned} i\beta(\gamma_1 e^{-2\pi\gamma_1 t} - \gamma_2 e^{-2\pi\gamma_2 t}) = \frac{1}{h} H_a^b (\alpha e^{-2\pi\gamma_1 t} + (1-\alpha) e^{-2\pi\gamma_2 t}) \\ + (i\gamma^B - \nu_B^A) \beta (e^{-2\pi\gamma_1 t} - e^{-2\pi\gamma_2 t}) \end{aligned}$$

und durch Koeffizientenvergleichung

$$\left. \begin{aligned} i\beta\gamma_1 &= \alpha \frac{1}{h} H_a^b + i\beta\gamma^B - \nu_B^A \beta, \\ -i\beta\gamma_2 &= (1-\alpha) \frac{1}{h} H_a^b - i\beta\gamma^B + \nu_B^A \beta. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Hieraus folgt:

$$\beta = \frac{\frac{1}{h} H_a^b \alpha}{i(\gamma_1 - \gamma^B) + \nu_B^A} = \frac{\frac{1}{h} H_a^b (1-\alpha)}{i(\gamma^B - \gamma_2) - \nu_B^A}. \quad (27)$$

Nun gehen wir unter der Benutzung der Werte (22b) in (20a) ein und erhalten in vollkommen analoger Weise

$$\left. \begin{aligned} i\alpha\gamma_1 &= \frac{1}{h} H_b^a \beta + i\alpha\gamma_B^A, \\ i(1-\alpha)\gamma_2 &= -\frac{1}{h} H_b^a \beta + i(1-\alpha)\gamma_B^A. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Hieraus folgt durch Division:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\gamma_2 - \gamma_B^A}{\gamma_B^A - \gamma_1}. \quad (30)$$

Setzt man in (28) β aus (27) ein, so erhält man zwei Relationen, deren erste

$$(\gamma_1 - \gamma_B^A) + \frac{1}{\hbar^2} \frac{|H_b^a|^2}{(\gamma_1 - \gamma_B - i\nu_B^A)} = 0 \quad (31)$$

lautet, während die zweite aus ihr durch Vertauschung von γ_1 mit γ_2 hervorgeht. Mithin sind γ_1 und γ_2 die beiden Wurzeln der quadratischen Gleichung (31) in γ_1 . Man sieht an (31) sofort, dass eine Lösung existiert, bei der $\gamma_1 \ll \gamma_B, \nu_B^A$ ist. Dann können wir im Nenner γ_1 vernachlässigen und erhalten

$$\gamma_1 = \frac{1}{\hbar^2} \frac{|H_a^b|^2}{\gamma_B + i\nu_B^A} + \gamma_B^A. \quad (32)$$

Die zweite Lösung, die wir gleich γ_2 nennen, ist von der Grössenordnung γ_B , also $\gamma_1 \ll \gamma_2$.

Nun besteht ausserdem die Beziehung $\gamma_B^A \ll \gamma_B$, was man aus (25) und (24) sieht, da $|H_{qv}^b|^2 \gg |H_{bv}^a|^2$ ist. (Dieses entspricht einem Übergang innerhalb der Endreihe, jenes von der Anfangsreihe über den Energieberg in die Endreihe.) Aus den beiden Beziehungen $\gamma_1 \ll \gamma_2$ und $\gamma_B^A \ll \gamma_B$ folgt sofort wegen (31) $\alpha \gg (1-\alpha)$; mit grosser Annäherung kann man also $\alpha \approx 1$ und $1-\alpha \approx 0$ setzen.

Die Wahrscheinlichkeit, das Molekülsystem im Anfangszustand zu finden, ist nun nach (21a):

$$\left. \begin{aligned} W &= |a|^2 = |e^{-2\pi\gamma_1 t}|^2 = e^{-\Gamma_B^A t}, & \Gamma_B^A &= R(\gamma_1, 1) \\ \Gamma_B^A &= 4\pi\gamma_B^A + \frac{4\pi}{\hbar^2} \frac{|H_b^a|^2}{(\gamma_B)^2 + (\nu_B^A)^2} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Da $\frac{dW}{dt} = -\Gamma_B^A W$ ist, so bedeutet Γ_B^A die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Anfangszustand A in einen bestimmten Zustand B der Endreihe, dessen „Verstimmung“ gegen A durch ν_B^A gegeben ist.

Diese Betrachtungen lassen sich leicht verallgemeinern für den Fall, dass man als Primärprozess nicht den Sprung von A nach einem bestimmten B , sondern nach beliebig vielen B^i der Endreihe ansieht. Die Rechnung verläuft ganz analog zur vorigen. Man kann leicht zeigen, dass für den Fall schwacher Koppelung zwischen Anfangs- und Endreihe, also bei sehr kleinem $\frac{1}{\hbar} H_{bi}^a$, die Übergangswahrschein-

1) $R(\gamma)$ bedeutet Realteil von γ .

lichkeit von A in ein bestimmtes B durch die Möglichkeit des Übergangs in andere B^l nicht geändert wird, also wieder durch die Formel (33) dargestellt wird. Die Übergangswahrscheinlichkeit von A in die Endreihe überhaupt, also in irgendein Niveau B , ist dann

$$\Gamma = \sum_l \Gamma_{B^l}^A. \quad (34)$$

§ 2. Berechnung der Matricelemente.

Wir berechnen nun die Größen H_b^a , γ_B^A und γ^B . Sie sind abgeleitet aus den Matricelementen der Störungsenergie H , die durch den Ausdruck

$$H_{k s k' s'} = \int u_k \Phi_s H u_{k'} \Phi_{s'} dr dq$$

gegeben sind, wobei u_k , $u_{k'}$ und Φ_s , $\Phi_{s'}$ die Eigenfunktionen des Molekülsystems im Zustand k und k' bzw. des Kristalls im Zustand s und s' darstellen, und dr und dq die Differentiale der Variablen des Molekülsystems und des Kristalls sind. Die Störungsenergie H besteht aus zwei Bestandteilen: $H = H' + \bar{H}$.

Die Koppelungsenergie mit dem Kristall ist $H' = Kur$ [vgl. (6a)], während H die Differenz der tatsächlichen potentiellen Energie V von derjenigen ist, die den Eigenfunktionen nullter Ordnung u_k und v_l zugeordnet sein sollte. Wir stoßen hier auf dieselbe Schwierigkeit wie bei der HEITLER-LONDONSchen Berechnung des H_2 -Moleküls. Es lässt sich keine potentielle Energie nullter Ordnung angeben, die zu den durch (4) bestimmten Eigenfunktionen u_k und v_l gehört. Das hindert uns aber nicht, einfach die Nichtdiagonalelemente von der gesamten Energie $T + V$ des Molekülsystems als Störungsmatrixelemente von \bar{H} anzusehen.

Die zu berechnenden Matricelemente lauten:

$$H_b^a = \int u_k \Phi_s H v_l \Phi_{s'} dr dq, \quad (35)$$

wobei k die Quantenzahl des Niveaus A der Anfangsreihe und l die Quantenzahl von B der Endreihe bedeutet. Wir haben $k=0$ angenommen;

$$H_{b_l}^a = \int u_k \Phi_s H v_l \Phi_{s'} dr dq, \quad (36)$$

wobei sich der Kristallzustand s' von s dadurch unterscheidet, dass zu dem schwingungslosen Zustand s die Eigenschwingung v_l angeregt worden ist;

$$H_{b_l}^a = \int v_l \Phi_{s'} H v_l \Phi_s dr dq. \quad (37)$$

Hier ist l' die Quantenzahl des Niveaus Q der Endreihe $l' < l$.

Wir berechnen zuerst (35). Da die Diagonalelemente u_{ss} der Kristallbewegung u verschwinden, trägt H' nichts zum Integral bei. Es bleibt also

$$\int (T + V) u_k v_l dr$$

zu berechnen. Wir werden nun alle Integrale von der Form

$$\int F(r) u_k v_l dr$$

in folgender Weise grob abschätzen:

In den Umgebungen der Gleichgewichtslagen hat die potentielle Energie die Form

$$V_1 = 2\pi^2 \nu_1^2 \mu r^2, \quad V_2 = 2\pi^2 \nu_2^2 (r-a)^2 - U, \quad (38)$$

wo ν_1 und ν_2 die Eigenfrequenzen sind und μ die effektive Masse ist. Die Oszillatoreigenfunktionen sind bekanntlich

$$\left. \begin{aligned} u_k &= \frac{1}{N_k} H_k(\sqrt{A_1} r) e^{-\frac{A_1}{2} r^2}, \quad A_1 = \frac{4\pi^2 \mu \nu_1^2}{h}, \quad N_k = \sqrt{\frac{2^k k!}{A_1}} \sqrt{\frac{\pi}{A_1}} \\ v_l &= \frac{1}{N_l} H_l(\sqrt{A_2} (r-a)) e^{-\frac{A_2}{2} (r-a)^2}, \quad A_2 = \frac{4\pi^2 \mu \nu_2^2}{h}, \quad N_l = \sqrt{\frac{2^l l!}{A_2}} \sqrt{\frac{\pi}{A_2}} \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

wo H_k die hermiteschen Polynome sind. Wir können sie in dem Integrationsgebiet des Matrixelements durch ihre höchsten Glieder ersetzen, und zwar verhält sich $H_k(\xi)$ wie $(2\xi)^k$. In dem Produkt $u_k v_l$ ist ausschlaggebend der Faktor

$$e^{-\frac{A_1}{2} r^2 - \frac{A_2}{2} (r-a)^2} = e^{-\frac{1}{2} \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} a^2 - \frac{A_1 + A_2}{2} (r-r_0)^2}, \quad (40)$$

$$\text{wo} \quad r_0 = a \frac{A_2}{A_1 + A_2} = a \frac{\nu_2^2}{\nu_1^2 + \nu_2^2} \quad (41)$$

die Stelle bedeutet, an der der Exponent sein Minimum, die Funktion (40) ihr Maximum hat. Diesen Wert setzen wir näherungsweise in die Funktion $F(r)$ ein und erhalten so

$$\int F(r) u_k v_l dr = F(r_0) \int u_k v_l dr = F(r_0) \varepsilon_{kl}. \quad (42)$$

ε_{kl} berechnen wir auf die gleiche Weise, indem wir im Integral in den Faktoren der e -Potenz (40) r durch r_0 ersetzen und erhalten somit:

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{N_k N_l} H_k(\sqrt{A_1} r_0) H_l(\sqrt{A_2} (r_0 - a)) e^{-\frac{a^2}{2} \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2}} \sqrt{\frac{2\pi}{A_1 + A_2}}.$$

Wir führen zur besseren Übersicht die Abkürzung

$$P = \frac{4\pi^2 \mu \nu_1^2 \nu_2^2}{h(\nu_1^2 + \nu_2^2)} a^2 \quad (43)$$

ein und erhalten für $k=0$

$$\varepsilon^{0l} = \frac{2^{l+1}}{l!} \left(\frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \right)^l P^l e^{-P}. \quad (44)$$

Um Formel (42) auf (35) anwenden zu können, machen wir folgende Umformung:

$$T + V = \frac{1}{2} (H_1 + H_2) + V - \frac{1}{2} (V_1 + V_2).$$

$H_1 = T + V_1$ und $H_2 = T + V_2$ sind die Energieoperatoren der ungestörten Schwingungen um die beiden Gleichgewichtslagen. Da

$$\int H_1 u_k v_l dr = \varepsilon_{kl} E'_k, \quad \int H_2 u_k v_l dr = \varepsilon_{kl} E''_l,$$

erhalten wir

$$\int (T + V) u_k v_l dr = \left[\frac{1}{2} (E'_k + E''_l) + V(r_0) - \frac{1}{2} (V_2(r_0) + V_2(r_0)) \right] \varepsilon_{kl}.$$

Für unsere grobe Abschätzung dürfen wir den Faktor von ε_{kl} ungefähr von der Grössenordnung der Energieschwelle annehmen. Nennen wir ihn \bar{V} , so erhalten wir schliesslich

$$H_b^a = \bar{V} \varepsilon_{0l}. \quad (45)$$

Zur Berechnung der beiden anderen Matricelemente (36) und (37) ist es notwendig, etwas näher auf die Quantelung der Kristallschwingungen einzugehen.

Es sei:

μ = die Masse des adsorbierten Moleküls,

m_k = die Masse des Kristallatoms,

M = die Masse des ganzen Kristalls,

V = das Volumen des ganzen Kristalls,

$N = \frac{M}{m_k}$ = die Anzahl der Kristallatome in V .

Die kinetische Energie des Kristalls ist:

$$T = \frac{1}{2} m_k \sum (\dot{u}_x^2 + \dot{u}_y^2 + \dot{u}_z^2) \approx \frac{1}{2} \frac{M}{V} \iiint_V (\dot{u}_x^2 + \dot{u}_y^2 + \dot{u}_z^2) dx dy dz.$$

Wir führen Normalkoordinaten Q_s ein durch

$$u_x = \sum_s Q_s x(t) \sin \frac{2\pi}{L} k_{sx} x \cdot \cos \frac{2\pi}{L} k_{sy} y \cdot \cos \frac{2\pi}{L} k_{sz} z,$$

$$u_y = \dots \dots \dots ,$$

$$u_z = \dots \dots \dots ,$$

wobei das Kristallstück als Kubus der Länge $L = \sqrt[3]{V}$ vorausgesetzt ist und als Randbedingung $u=0$ gestellt ist. Dann wird

$$T = \frac{1}{2} \frac{M}{8} \sum_s (\dot{Q}_{sx}^2 + \dot{Q}_{sy}^2 + \dot{Q}_{sz}^2).$$

Daraus sieht man, dass jedem Kristalloszillator die Masse

$$\mu_0 = \frac{M}{8} \quad (46)$$

zugeordnet ist.

Die Koppelungsenergie zwischen Kristall und adsorbiertem Molekül ist nach (6a) $H' = -Kur$. Also wird nach (36):

$$|H_{b_q}^a|^2 = K \cdot r_B^A \cdot Q_{qx}(0,1) \sin \frac{2\pi}{L} k_{qx} x \cdot \cos \frac{2\pi}{L} k_{qy} y \cdot \cos \frac{2\pi}{L} k_{qz} z,$$

mit

$$r_B^A = \int r u_k v_l dr = r_0 \varepsilon_{kl} \quad (47)$$

nach (42), wobei k und l die Quantenzahlen von A bzw. B sind. Nun ist bekanntlich das Matrixelement des Oszillators:

$$|Q_{qx}(0,1)|^2 = \frac{\hbar}{8\pi^2 \mu_0 \nu_Q}.$$

Mittelung über die Raumkoordinaten liefert den Faktor $1/8$; also wird die in § 1 (25) eingeführte Funktion

$$f_B^A(\nu) d\nu = \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{l_q=v}^{v+d\nu} |H_{b_q}^a|^2 = \frac{\pi}{\hbar^2} K^2 |v_B^A|^2 \frac{\hbar}{8\pi^2 \mu_0 \nu} \frac{1}{8} \sigma(\nu) d\nu,$$

wo $\sigma(\nu) d\nu$ die Anzahl der Oszillatoren in $d\nu$ ist. Diese bestimmen wir nach DEBYE¹⁾ zu

$$\sigma(\nu) d\nu = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \nu^2 d\nu,$$

wo ν_{\max} die DEBYESche Grenzfrequenz ist. Mithin wird mit Rücksicht auf (46):

$$f_B^A(\nu) = \frac{9}{8\pi} \frac{K^2}{\hbar} |v_B^A|^2 \frac{N\nu}{M\nu_{\max}^3}.$$

Nach (25) ist $\gamma_B^A = f_B^A(\nu_B^A)$, so dass

$$\gamma_B^A = \frac{C}{4\pi} |v_B^A|^2, \quad C = \frac{9}{2} \frac{K^2}{\hbar} \frac{\nu_B^A}{m_k \nu_{\max}^3}. \quad (48)$$

Auf genau dieselbe Weise erhalten wir

$$4\pi \gamma_Q^B = C |v_Q^B|^2.$$

ν_Q^B ist jedoch, da B und Q der gleichen Gleichgewichtslage (nämlich der zweiten) zugehören, ein gewöhnliches Matrixelement eines Oszillators, das nur für $l' = l \pm 1$ von Null verschieden ist (l' ist die Quantenzahl von Q). Da $l' < l$ sein soll, erhalten wir

$$|v_Q^B|^2 = \frac{\hbar l}{8\pi \mu \nu_2}$$

und

$$4\pi \gamma^B = \frac{9}{16\pi} \frac{l K^2}{m_k \mu \nu_{\max}^3}. \quad (49)$$

¹⁾ Siehe etwa M. BORN, Atomtheorie des festen Zustands, S. 640.

Notiz über das Röntgendiagramm des Kollagens (Faserperiode).

Von

R. O. Herzog und W. Jancke.

(Eingegangen am 5. 2. 31.)

Begründung für die Annahme einer Identitätsperiode $\sim 20 \text{ \AA}$ in der Faserachse bei Kollagen.

Das als Kollagen und Elastin bezeichnete tierische Fasermaterial und ebenso Gelatine in gedehntem Zustand geben in erster Näherung das gleiche Faserdiagramm. HERRMANN, GERNGROSS und ABITZ¹⁾, die das röntgenographische Verhalten der Gelatine bei Quellung und Dehnung vor kurzem sehr eingehend beschrieben haben, kommen bei Bestimmung der Faserperiode zu einem anderen Ergebnis als wir bei der Untersuchung der beiden erstgenannten Gebilde²⁾. Im folgenden soll auf diesen Punkt kurz eingegangen werden.

Herstellung der Präparate.

Wesentlich für das Zustandekommen eines guten Diagramms der natürlichen Fasern ist die Vorbehandlung. Die besten Diagramme geben frische Nackenband- oder Fersensehnen vom Rind. Man präpariert aus diesen einige Millimeter dicke Faserbündel heraus, die durch wiederholtes Abstreifen mit den Fingern im nassen Zustand von kurzen gerissenen Fasern befreit werden. Ist die Oberfläche glatt geworden, so spannt man das Bündel in einen kleinen Dehnungsapparat, wie er für mikroskopische Beobachtung von Fasern gebräuchlich ist, und beginnt langsam zu dehnen. Der Mittelteil muss dabei stets nass bleiben. Die Klammern zum Einspannen werden erst nach und nach festgezogen, um die Faser nicht abzuquetschen. Der Vorgang dauert einige Tage. Die Durchleuchtung wird im eingespannten Zustand vorgenommen.

Bestimmung der Faserachse.

Die von solchen Präparaten erhaltenen Diagramme sind wesentlich schärfer als die besten, die wir von gedehnter Gelatine gewinnen konnten. Die Diagramme eignen sich daher zur quantitativen Diskussion besser als die aus Gelatine.

¹⁾ K. HERRMANN, O. GERNGROSS und W. ABITZ, Z. physikal. Ch. (B) 10. 371. 1930. Vgl. auch J. J. TRILLAT, C. r. 190, 265. 1930. ²⁾ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2228. 1925 und 59, 2487. 1926.

Wie wir seinerzeit schon angaben, gibt es ausser einem Punkt mit dem $\sin \frac{\vartheta}{2}$ -Wert von 0.107, welcher zu einer Faserperiode von etwa 9.7 bis 10 Å führt, noch zwei weitere offenbar diatrope oder wenigstens sehr genähert diatrope Reflexe mit $\sin \frac{\vartheta}{2}$ -Werten von 0.191 und 0.270¹⁾. Will man diese Interferenzen in demselben Diagramm unterbringen, so muss man, wie wir dies getan haben, jedenfalls einen grösseren Schichtlinienabstand als 9.7 Å annehmen. Will man bei dem kleinen Wert bleiben, so sind besondere Annahmen notwendig, wie die erheblicher Gitterstörungen oder der Gegenwart zweier kristallisierter Verbindungen.

Bei der Gelatine finden HERRMANN, GERNGROSS und ABITZ den ersten und dritten Punkt in Übereinstimmung mit uns. Der zweite Punkt lässt sich aber auf den Diagrammen der gedehnten Gelatine nur sehr unsicher vermessen. Die genannten Autoren schliessen aus dem ersten Punkt auf eine Faserperiode von 9.5 Å und berücksichtigen die beiden anderen Punkte nicht.

Solange nicht Diagramme vorliegen, die reicher an Interferenzen sind, steckt in der Festlegung der Faserperiode, wie sie die genannten Verfasser treffen, jedenfalls eine grössere Willkür als in unserer Angabe, vorausgesetzt, dass man überhaupt die Diagramme der genannten Stoffe als identisch ansehen darf. Am richtigsten ist es zur Zeit jedenfalls, an dem oben ausgesprochenen Vorbehalt festzuhalten.

¹⁾ K. HERRMANN, O. GERNGROSS und W. ABITZ finden die Werte 0.102, 0.195 und 0.275.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie

Über die Parawasserstoffumwandlung an Platin.

Ein Zusammenhang zwischen Katalyse und Akkomodation.

Von

K. F. Bonhoeffer und A. Farkas.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 31.)

Es wird die Umwandlung von Parawasserstoff an Platin untersucht. Die Reaktion wird durch Platingifte gehemmt und durch Sauerstoff beschleunigt. Es ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Wirksamkeit der Platinfläche bei der Katalyse und beim Wärmeaustausch.

Die Umwandlung von Para- und Orthowasserstoff kann entweder in der homogenen Gasphase oder an der Wand als katalytische Reaktion vor sich gehen¹⁾. Der Reaktionsmechanismus der homogenen Gasreaktion bei hoher Temperatur ist eingehend untersucht²⁾ und scheint im wesentlichen geklärt zu sein. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, Einblick in den Mechanismus der katalytischen Reaktion zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde die Rückverwandlung eines parawasserstoffreichen Gemisches in gewöhnlichen Wasserstoff an einem Platindraht untersucht.

Bei dieser Gelegenheit hat sich ergeben, dass zwischen katalytischer Aktivität und Wärmeabgabe eines im Wasserstoff erhitzten Platindrahtes ein Zusammenhang besteht. Wir werden zunächst die katalytische Reaktion, dann die Wärmeabgabe an der Phasengrenze Platin—Wasserstoff betrachten und schliesslich beide Prozesse von gemeinsamem Standpunkt aus diskutieren.

Versuchsanordnung.

Wird 50 bis 100 % iger Parawasserstoff über Platinasbest oder Platinmohr geleitet, so tritt schon bei Zimmertemperatur fast momentan eine Umwandlung in den gewöhnlichen Wasserstoff (mit 25 % Parawasserstoff) ein. In unserer Versuchsanordnung (siehe Fig. 1) verwendeten wir als Katalysator einen Platindraht (*Pt*) (0.15 mm stark

¹⁾ K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. physikal. Ch. (B) 4, 113. 1929.

²⁾ A. FARKAS, Z. physikal. Ch. (B) 10, 419. 1930.

und etwa 12 cm lang, 1 mm starke Platindraht (Pt) in das Reaktionsgefäß (*R*) eingeführt. Das Reaktionsgefäß hat einen Inhalt von 1 Liter. Als Ausgangsgas diente ein 47% iger Parawasserstoff. Die Konzentrationsmessung

an zwei in ein Glasrohr eingeschmolzene Anschlüsse war. Um die Auswechselbarkeit des Drahtes zu erleichtern, wurde derselbe mit Hilfe eines Schliffes (*S*) in das Reaktionsgefäß (*R*) eingeführt. Das Reaktionsgefäß hat einen Inhalt von 1 Liter. Als Ausgangsgas diente ein 47% iger Parawasserstoff. Die Herstellung desselben und die Konzentration in der üblichen Weise¹⁾.

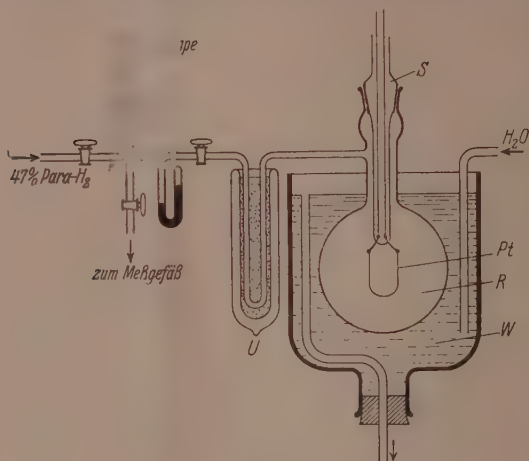


Fig. 1.

Die Temperatur des katalysierenden Drahtes wurde durch elektrische Heizung reguliert. Die Temperatur wurde aus dem Widerstand des Drahtes unter Vernachlässigung der Endableitung bei den dicken Platindrähten berechnet.

Zur Konstanthaltung der Temperatur des Reaktionsgefäßes diente ein Wassermantel (*W*). Da wir im Laufe der Versuche erkannt haben, dass der Platindraht durch Fettdämpfe weitgehend vergiftet und seine katalytische Aktivität sehr stark herabgesetzt wird, wurde der Schliff (*S*) mit Picein eingekittet und zur Zurückhaltung der Fettdämpfe aus dem Reaktionsraum ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr (*U*) angebracht.

Durch bestimmte Behandlungsweise gelang es uns die Oberfläche des Platindrähtes in drei verschiedene Zustände zu bringen, die sich

¹⁾ K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, loc. cit.

in ihrer katalytischen Wirksamkeit reproduzierbar unterschieden. Diese drei Oberflächenarten sind die folgenden:

1. Die „reine“ Platinoberfläche, die nur mit adsorbiertem Wasserstoff bedeckt ist.
2. Die „vergiftete“ Platinoberfläche. Starke Giftwirkung haben z. B. Toluol, Schwefelwasserstoff, Leuchtgas (nicht aber Kohlenoxyd) usw.
3. Die durch Sauerstoff „aktivierte“ Platinoberfläche¹⁾.

Um die katalytische Aktivität dieser drei Oberflächenarten zu charakterisieren seien die bezüglichen Halbwertszeiten herangezogen. Die Halbwertszeit ist jene Zeit, in welcher ein 47% iger Parawasserstoff zur Hälfte, d. h. bis 36% umgewandelt ist. Bei der reinen Platinfläche beträgt die Halbwertszeit bei 170° C 15 Sekunden (bei 30 mm Druck), bei der durch Sauerstoff aktivierten Oberfläche finden wir dieselbe Halbwertszeit schon bei Zimmertemperatur, während bei der vergifteten Fläche die Halbwertszeit selbst bei einer Temperatur von über 600° noch einige Minuten beträgt. Die verschiedenen Oberflächen lassen sich auf folgende Art herstellen und ineinander überführen. Vom reinen Draht gelangen wir zum aktivierten Draht, indem wir in den evakuierten Kolben (*R*) (siehe Fig. 1) 10 mm Sauerstoff einführen und wieder abpumpen. Wird der aktivierte Draht in 10 mm Wasserstoff auf 1100° C einige Minuten erhitzt, so erhalten wir wieder den reinen Draht. Sowohl der reine Draht als auch der aktivierte kann durch Einlassen von Toluoldampf in den evakuierten Kolben (*R*) in den vergifteten Draht umgewandelt werden. Zur Vergiftung genügt schon die Toluolmenge, die durch das tiefgekühlte U-Rohr durchtritt. (Der grösste Teil des Toluoldampfes wird ja hier kondensiert.) Die Überführung des vergifteten Drahtes in den aktivierten bzw. reinen Draht erfolgt durch Sauerstoffbehandlung bzw. starkes Erhitzen. Die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlung der verschiedenen Platinflächen war nicht immer reproduzierbar.

1. Versuche am reinen Platindraht.

Es wurden Versuche bei Drucken von 30 bis 760 mm *Hg* ausgeführt. Obwohl bei niedrigeren Drucken (0,01 mm *Hg*) die Verhältnisse bei einer heterogenen Reaktion einfacher werden, wählten wir doch obige Bedingungen, um die Konzentrationsmessung nicht zu

¹⁾ Es ist eine bei Hydrierungskatalysen häufig beobachtete Erscheinung, dass Sauerstoff begünstigend wirkt; wir finden sie hier in einfachster Form wieder.

kompliziert zu gestalten. Der Nachteil ist nicht so gross, da sich in unserem Fall der Einfluss der Diffusion ungefähr übersehen lässt.

Der Verlauf der Versuche war der folgende: Das Reaktionsgefäss wurde auf einen bestimmten Druck gefüllt, der Draht durch elektrische Heizung auf die gewünschte Temperatur erhitzt, nach gemessener Zeit der Heizstrom ausgeschaltet und der teilweise umgewandelte Wasserstoff in das Messgefäss gelassen, wo seine Konzentration an Parawasserstoff bestimmt wurde. Es wurde Zeitverlauf, Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion untersucht. Fig. 2 stellt den

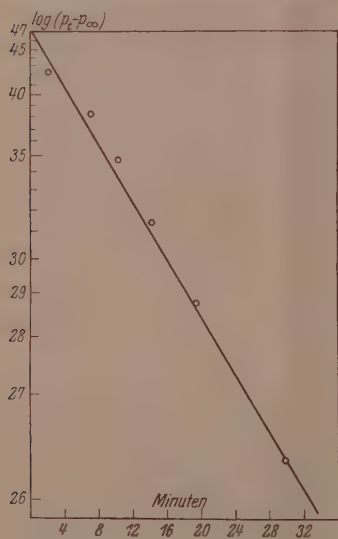


Fig. 2.

Zeitverlauf der Reaktion bei Atmosphärendruck und 120°C dar: auf der Ordinatenachse sind die Logarithmen der prozentischen Konzentration vermindert um die Gleichgewichtskonzentration, auf der Abszissenachse die Zeit in Minuten aufgetragen. Die Messpunkte liegen annähernd auf einer Geraden. Der Zeitverlauf lässt sich somit durch die Formel $p_t - p_\infty = (p_0 - p_\infty)e^{-kt}$ darstellen. Dabei bedeuten p_0 , p_t und p_∞ die Parawasserstoffkonzentrationen zur Zeit $t=0$, t und $t=\infty$ ($p_0=0.47$, $p_\infty=0.25$).

Da die Form einer solchen Exponentialkurve durch die Halbwertszeit bestimmt ist, werden wir im folgenden zur Charakterisierung der Reaktionsgeschwindigkeit die bezüglichen Halbwertszeiten angeben. Die Halbwertszeiten wurden aus mehreren Messpunkten durch graphische Interpolation ermittelt. Für die Druckabhängigkeit der Reaktion ergaben sich die in den Tabellen 1 und 2 dargestellten Resultate. Da die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Messungen zum Teil an verschiedenen Drähten angestellt worden sind, gibt diese Tabelle nicht die Temperaturabhängigkeit wieder.

Man sieht, dass bei einer Druckerhöhung von 30 bis 400 (760) mm die Halbwertszeiten aufs Doppelte bis Dreifache zunehmen.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei 30 mm Druck im Temperaturintervall von 100° bis 245°C unter-

sucht. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten (τ) ist annähernd durch die Formel $\tau \sim A \cdot e^{\frac{Q}{RT}}$ darstellbar, dabei bedeutet A eine Konstante, Q eine Art „Aktivierungswärme“, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. In der Tabelle 3 sind sowohl die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen wie auch berechneten Halb-

Tabelle 1.

Temperatur ° C	Druck in mm Hg	Halbwertszeit in Sekunden
135	30	183
	50	223
	100	243
	200	307
	400	384
	760	488
183	30	27
	50	33
	100	42
	200	44
	400	67
	760	83

Tabelle 2.

Temperatur ° C	Druck in mm Hg	Halbwertszeit in Sekunden
223	30	17
	50	23
	100	27
	200	47
	400	63
450	30	7.5
	50	10
	100	10.5
	200	12.5
	400	14.7

Tabelle 3.

Temperatur ° C	Halbwertszeit in Sekunden	
	gef.	ber.
100	420	390
120	126	148
140	48	47
170	18	18
210	8	5
245	5	2

wertszeiten zusammengestellt. Den berechneten Halbwertszeiten ist der Wert von $Q = 14500$ cal zugrunde gelegt.

Auf die Bedeutung der „Aktivierungswärme“ kommen wir noch bei der Diskussion der Versuchsergebnisse zurück.

2. Versuche am vergifteten Platindraht.

Schon bei den Vorversuchen konnten wir beobachten, dass die anfängliche katalytische Aktivität eines frischen Platindrahtes mit der Zeit beträchtlich zurückging. In diesem Fall lag eine unbeabsichtigte Vergiftung der Platinoberfläche mit Fettdampf vor [anfangs war an der Apparatur das U-Rohr (*U*) (siehe Fig. 1) noch nicht angebracht]. In den Fig. 4 und 5 ist der Zeitverlauf der Reaktion bei verschiedenen Drucken eingezeichnet. Es ist bemerkenswert, dass die Reaktion ausserordentlich langsam im Vergleich zu den Reaktionen am reinen Platindraht vor sich geht, ferner dass die Halbwertszeiten im Druckintervall von 760 bis 100 mm *Hg* konstant sind, unterhalb 100 mm nehmen sie mit sinkendem Druck stark zu. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten ist in der Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4. Druck 760 mm.

Temperatur ° C	Halbwertszeit in Minuten
480	11
500	9
523	7
550	5
570	4
620	3

Tabelle 5. Temperatur 750° C.

Reaktionszeit in Minuten	Druck in mm <i>Hg</i>	Prozentgehalt an Para- <i>H</i> ₂
5	30	45.6
15	30	42.9
5	50	42.8
5	100	35.5

Als wir die Ursache der verminderten Aktivität in der Vergiftung erkannt hatten, versuchten wir den Draht durch Behandeln mit Leuchtgas zu vergiften, was auch gelang. Die Vergiftung blieb jedoch aus, wenn wir Kohlenoxyd oder durch flüssige Luft geleitetes Leuchtgas verwendeten. Folglich musste das Gift in den aus Leuchtgas

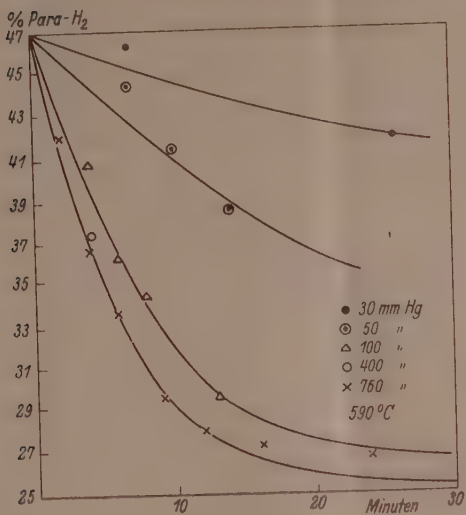


Fig. 3.

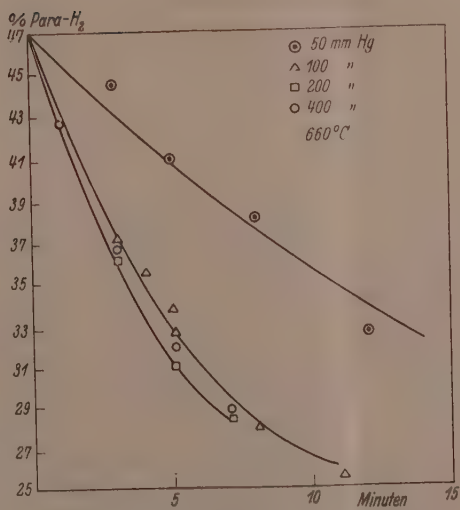


Fig. 4.

durch flüssige Luft auskondensierbaren Gasen zu suchen sein. Tatsächlich zeigte ein solcher Rückstand starke Giftwirkung, ebenso Toluol und Schwefelwasserstoff. In der Tabelle 5 ist Zeitverlauf und Druckabhängigkeit der Reaktion am toluolvergifteten Draht dargestellt. Ein Vergleich mit den Fig. 4 und 5 zeigt deutlich, dass die Wirkung der durch Fett verursachten Vergiftung durch eine Toluolvergiftung nachgeahmt werden konnte. Es stimmen sowohl Reaktionsgeschwindigkeit wie auch Druckabhängigkeit in beiden Fällen überein.

3. Reaktion am aktivierten Draht.

Während bei den bisher beschriebenen Versuchen die Umwandlungsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur verschwindend klein ist (am reinen Draht erfolgt in 1 Stunde noch keine merkliche Umwandlung), wird die Reaktionsgeschwindigkeit am durch Sauerstoff aktivierten Draht derart beschleunigt, dass die Halbwertszeit bei Zimmertemperatur 15 Sekunden beträgt (30 mm Hg-Druck). Die Temperaturabhängigkeit dieser schnellen Reaktion ist klein, wie dies die folgenden Zahlen zeigen:

47° Parawasserstoff wird am aktivierten Draht bei ϑ °C in 15 Sekunden zu einem p -prozentischen umgewandelt. (Die entsprechenden Zahlen für reinen Draht stehen unter p' .)

ϑ	p	p'
20	38.5	47.0
100	35.5	45.5
200	30.0	31.0

4. Der Wärmeaustausch an der Grenzfläche Platin—Wasserstoff.

Es ist aus verschiedenen Versuchen bekannt, dass von der Oberflächenbeschaffenheit des Drahtes auch die vom Draht an den Wasserstoff abgegebene Wärme abhängt¹⁾. Unsere Versuche, die sich mit dem Wärmeaustausch beschäftigen, wurden im Reaktionsgefäß bei einem Wasserstoffdruck von 20 bis 30 mm durchgeführt. Schon bei den ersten Vorversuchen hatte sich herausgestellt, dass zum Heizen desselben Platindrahtes auf bestimmte Temperatur nicht immer dieselbe Stromstärke erforderlich war. Wir fanden, dass die Ursache

¹⁾ F. SODDY und A. J. BERRY, Pr. Roy. Soc. (A) 84, 576. 1911; D. R. HUGHES und R. C. BEVAN, Pr. Roy. Soc. (A) 117, 101. 1928; D. L. CHAPMAN und W. K. HALL, Pr. Roy. Soc. (A) 124, 478. 1929.

dieses verschiedenen Wärmeaustausches in der Vergiftung lag. Ein vergifteter Platindraht gibt im allgemeinen weniger Wärme ab als ein reiner Draht bei derselben Temperatur. Oft beobachtet man zufällig bei unsauberem Arbeiten, dass der Draht an verschiedenen Stellen

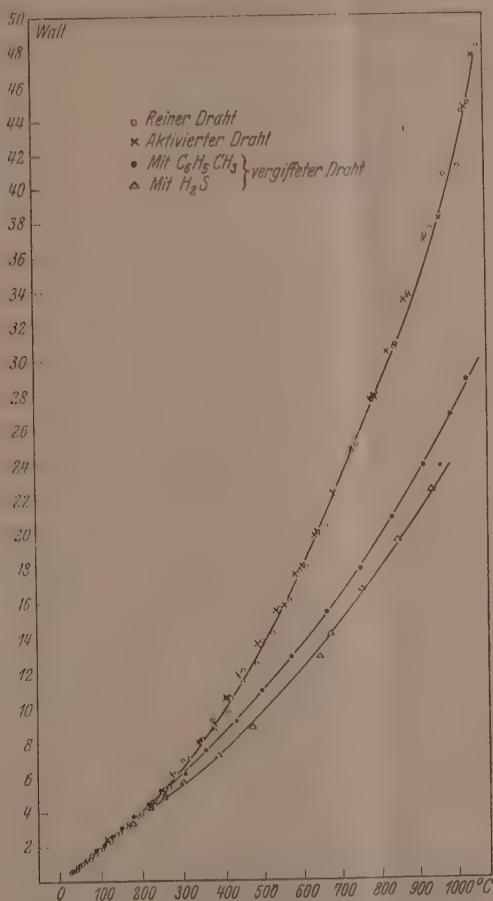


Fig. 5.

verschieden stark glüht. Dies kann man experimentell bewirken, indem man den Draht teilweise mit Fett betupft. An den vergifteten Stellen findet ein verminderter Wärmeaustausch statt, folglich erhitzen sich diese stärker als die Umgebung. Erhöht man allmählich

die Temperatur des Drahtes, so glühen bald die vergifteten Stellen hell, während der übrige Teil des Platindrahtes dunkel bleibt. Der Einwand, dass es sich hier um eine erhöhte Strahlungsemission an den vergifteten Stellen handelt, wird dadurch entkräftet, dass im Vakuum, wo die Wärmeabgabe lediglich durch Strahlung stattfindet, die Temperaturunterschiede am Draht verschwinden um beim Einlassen von Wasserstoff wieder zu erscheinen. Bei einem solchen ungleichmässig glühenden Draht kann man auch oft das Wandern der hellglühenden Stellen beobachten, was möglicherweise im Sinne der VOLMERSchen Diffusion¹⁾ in der Adsorptionsschicht zu deuten ist. Wird nun der teilweise vergiftete Platindraht durch Behandeln mit Toluoldampf vollständig vergiftet, so verschwindet das ungleichmässige Glühen.

In der vorstehenden Fig. 5 ist die abgegebene Wärme in Abhängigkeit von der Drahttemperatur für reinen, aktivierten und vergifteten Draht graphisch dargestellt. Die Kreise sind Messpunkte für reinen Draht, die Kreuze für aktivierten, die Punkte bzw. Dreiecke für toluol- bzw. H_2S -vergifteten Draht.

5. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Bei der Untersuchung einer heterogenen Wandreaktion ist jedesmal die Frage zu klären, ob die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionsgeschwindigkeit in der Phasengrenze übereinstimmt, oder ob Diffusionserscheinungen die Reaktionsgeschwindigkeit mitbestimmen. Eine Abschätzung für die Rolle, die die Diffusion spielen kann, können wir auf zwei Wegen gewinnen. Einerseits zeigt sich experimentell, dass wir eine beträchtliche Umwandlung (bis zu 36 % Parawasserstoffgehalt) innerhalb des gesamten Volumens schon in der Zeit von 1 Sekunde erhalten können, andererseits kann man durch eine einfache Überschlagsrechnung zeigen, dass für den Diffusionsausgleich innerhalb des Volumens Zeiten von etwa 5 Sekunden hinreichend sind. Da die Versuche selbst sich über viel längere Zeiten (bis 180 sec) erstrecken, kann man schliessen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches die Reaktionsgeschwindigkeit übersteigt und daher nicht bestimmend auf die Gesamtgeschwindigkeit ist. Schliesslich zeigt der hohe Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit, dass man es hier im wesentlichen mit einer wahren Reaktionsgeschwindigkeit zu tun hat. Demnach können wir folgern, dass die nach der Tabelle I gefundene Druckabhängigkeit nicht durch Diffusion vorgetäuscht

¹⁾ M. VOLMER und G. ADHIKARI, Z. physikal. Ch. **119**, 46. 1926.

wird, d. h. wir messen tatsächlich eine Reaktionsgeschwindigkeit in der Adsorptionsschicht.

Leider sind wir über die Wasserstoffadsorptionsschicht, die sich auf einer blanken Platinoberfläche ausbildet, sehr wenig orientiert. Beim Platinschwarz sind die Verhältnisse allerdings einigermaßen untersucht¹⁾, jedoch lassen sich die dabei gewonnenen Resultate nicht ohne weiteres auf blankes Platin übertragen. Die einzigen Versuche an blanken Oberflächen stammen von LANGMUIR²⁾, sie haben jedoch nicht zu quantitativen Ergebnissen geführt.

Im Vordergrund des Interesses sind für uns zwei Fragen:

1. Ob die molekulare Struktur vom Wasserstoff an Platin erhalten bleibt, oder ob die Moleküle bei der Adsorption aufgespalten werden, und die so entstandenen Atome an das Platin gebunden sind. Dieser letzten Auffassung, die im allgemeinen bevorzugt wird, werden wir uns auch im wesentlichen anschließen. Dabei ist zu bemerken, dass man sich zwischen adsorbierten Molekülen und adsorbierten Atomen beliebige Zwischenzustände vorstellen kann.

2. Wieweit die Platinoberfläche mit Wasserstoff bedeckt ist und insbesondere ob wir uns bei unseren Bedingungen näher dem HENRY-schen Gebiet oder dem Sättigungsgebiet befinden.

Wir werden im folgenden nur Reaktionen diskutieren, die ausschliesslich in der Grenzschicht verlaufen. Wir schliessen somit von vornherein eine Reaktion zwischen auftreffenden Molekülen und adsorbierten Atomen oder Molekülen aus, da eine solche Reaktion nie eine Abnahme der relativen Reaktionsgeschwindigkeit bei steigendem Druck zeigen kann. Bei jeder heterogenen Reaktion ist zwischen wahrer und gemessenen Reaktionsordnung zu unterscheiden. Dabei gibt die gemessene Reaktionsordnung die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration in der Gasphase wieder, während die wahre Reaktionsordnung die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration in der Grenzschicht wiedergibt. In der folgenden Tabelle 6 ist allgemein der Zusammenhang zwischen der wahren und gemessenen Reaktionsordnung zusammengestellt unter Berücksichtigung sowohl einer atomaren, wie auch molekularen Adsorption.

Wir sehen, dass im Gebiet der Sättigung bei allen Reaktionsmechanismen nur die Reaktionsordnung Null gemessen wird, d. h. dass

¹⁾ E. B. MAXTED, J. chem. Soc. London 1930, 2093. A. F. BENTON, J. Am. chem. Soc. 48, 1850. 1926. ²⁾ J. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. 40, 1361. 1918.

Tabelle 6.

Art der Adsorption	Wahre Ordnung	Gemessene Ordnung im	
		HENRYschen Gebiet	Sättigungs- Gebiet
Atomar	2	1	0
Molekular	1	1	0
	2	2	0

die relative Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Druck ist.

Am reinen Platin liegt die beobachtete Ordnung zwischen Null und Eins. Dieser Befund zeigt, dass wir uns zwischen dem HENRYschen Gebiet und dem Sättigungsgebiet befinden. Für den Reaktionsmechanismus der Umwandlung $H_2^{\text{para}} \rightleftharpoons H_2^{\text{ortho}}$ ergibt sich nun nach der Auffassung, dass die Bindung der zwei Wasserstoffatome des Wasserstoffmoleküls bei der Adsorption am Platin aufgehoben wird, folgende naheliegende einfache Erklärung: Die mit Wasserstoff beladene Platinoberfläche entwickelt durch Zusammentritt der Atome molekularen Wasserstoff, der sich von der Oberfläche löst. Dieser Wasserstoff besitzt die Temperatur der Platinoberfläche und befindet sich auch bezüglich der Ortho-Parawasserstoffkonzentration im thermischen Gleichgewicht, da infolge des Dissoziationsprozesses bei der Adsorption nicht mehr zwischen Para- und Orthomolekülen unterschieden werden kann. Nach dieser Auffassung führt jede Adsorption zwangsläufig zur Umwandlung und die gemessene Umwandlungsgeschwindigkeit ist identisch mit der Verdampfungsgeschwindigkeit (Desorptionsgeschwindigkeit) des Wasserstoffs von der Platinoberfläche. Dieser Reaktionsmechanismus erklärt auch den gefundenen exponentiellen Zeitverlauf der Reaktion (siehe Fig. 3).

Die Zahl der pro Sekunde verdampfenden Molekülen (\dot{n}) ist annähernd gegeben durch den Ausdruck

$$\dot{n} \sim a \cdot e^{-\frac{\lambda}{RT}},$$

wobei λ die Adsorptionswärme bedeutet und a eine Funktion der Konzentration in der Grenzschicht ist. Diese Konzentration ist in der Nähe des Sättigungsgebietes nur wenig temperaturabhängig.

Es stellt also die aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit auf S. 235—236 berechnete „Aktivierungswärme“ von 14500 cal annähernd die mittlere Adsorptionswärme vom Wasserstoff

an Platin dar. Ein solcher Wert der Adsorptionswärme ist nach den Messungen von MAXTED, TAYLOR und KISTIAKOWSKY¹⁾ plausibel. Wenn es an Platin „aktive“ Stellen gibt, die eine höhere Adsorptionswärme zeigen, so dürften gerade diese Stellen weniger zu dem Verdampfungsprozess beitragen und deswegen bezüglich der Umwandlungskatalyse inaktiv sein.

Die Inaktivität des Platindrahtes bei tiefen Temperaturen kommt dadurch zustande, dass trotz grösserer Belegungsdichte nur sehr wenig Moleküle verdampfen und daher kein Adsorptionsaustausch, somit auch keine Umwandlungsreaktion stattfinden kann. Praktisch alle Moleküle, die auf die Grenzfläche auftreffen, werden bei tiefen Temperaturen reflektiert und nicht adsorbiert. So erklärt sich auch vermutlich die Inaktivität des Platinmohrs bei den Temperaturen der flüssigen Luft, wenn es sich darum handelt gewöhnlichen Wasserstoff in ein parawasserstoffreiches Gemisch zu verwandeln²⁾. Wir möchten darauf hinweisen, dass nach dieser Auffassung die Reaktion in der Grenzfläche ohne Aktivierung vor sich geht.

Nach unseren Befunden beschleunigt der Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit und setzt die Temperaturabhängigkeit der Reaktion herab. Beide Erscheinungen kann man im Sinne der eben ausgeführten Auffassung als eine Erhöhung der Verdampfungs geschwindigkeit deuten. Diese erhöhte Verdampfungs geschwindigkeit lässt sich auf eine Erniedrigung der Adsorptionswärme zurückführen und ist natürlich begleitet von einer erhöhten Adsorptionswahrscheinlichkeit für auftreffende Moleküle. Eine Erniedrigung der Adsorptionswärme führt nur dann zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Belegungsdichte nicht stark verändert wird.

Besondere Betrachtungen sind erforderlich um die Erscheinungen am vergifteten Draht zu erklären. Die starke Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit (bei uns auf Tausendstel bis Zehntausendstel) wird bei Vergiftungen im allgemeinen dadurch gedeutet, dass die katalysierende Fläche das Gift adsorbiert und von ihm bedeckt wird, so dass sie für die Reaktionsteilnehmer unzugänglich wird. (Es scheint uns, dass in unserem Falle die Platinfläche praktisch fast vollkommen mit Gift bedeckt ist. Siehe weiter unten bei der Diskussion der Akkommodation.)

¹⁾ E. B. MAXTED, loc. cit. H. S. TAYLOR und G. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. **125**, 341. 1927. ²⁾ K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, loc. cit.

Es ist die Frage, ob die trotzdem übrigbleibende langsame Reaktion auf die katalytische Wirkung gewisser von Gift freigelassener schwach adsorbierender Platinstellen zurückzuführen ist, oder ob die Giftoberfläche selbst in geringem Masse katalysierend wirkt. Für die letztere Annahme spricht die Tatsache, dass es eine gewisse unspezifische Katalyse von Wänden bei hohen Temperaturen gibt, wie es die schnelle Umwandlung von Parawasserstoff an rauhem Gefässmaterial zeigt.

Um die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären — die gemessene Reaktionsordnung ist unterhalb 100 mm Druck *Hg* grösser als 1 — müssen wir annehmen, dass wir hier in der Adsorptionsschicht weit von der Sättigung entfernt sind und es vermutlich mit adsorbiertem Molekül und nicht mit adsorbierten Atomen zu tun haben. (Wir haben den letztgenannten Mechanismus in der Tabelle 6, S. 242.) Das Druckunabhängigwerden der relativen Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Drucken ergibt sich notwendig aus dieser Vorstellung. Falls die ganze Giftoberfläche für die Reaktion verantwortlich ist, so ist eine Annahme von adsorbierten Molekülen von vornherein näherliegend als die adsorbierter Atome. Sind es aber die wenigen vom Gift etwa freigelassenen Platinstellen, die die Reaktion bewirken, so ist es vielleicht hier möglich eine molekulare Adsorption auf eine schwächere Adsorptionswärme dieser Stellen zurückzuführen, ohne darin eine Inkonssequenz gegenüber den oben entwickelten Anschauungen zu sehen.

Bekanntlich findet beim Auftreffen von Gasmolekülen auf eine feste Wand nur ein unvollkommener Wärmeaustausch statt¹⁾. Bezeichnet man mit T_0 , T_1 und T_2 die mittleren Temperaturen der auftreffenden Moleküle der Wand und der die Wand verlassenden Moleküle, so ist der durch diese drei Temperaturen definierte Akkommodationskoeffizient²⁾ $a = \frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0}$ ein Mass für die Vollkommenheit des Wärmeaustausches. Zur Erklärung der Unvollständigkeit des Wärmeaustausches hat man für zwei Grenzfälle spezielle Vorstellung entwickelt. Nach der einen Auffassung [I]³⁾ gibt der Akkommodationskoeffizient den Bruchteil der auftreffenden Moleküle an, die adsorbiert werden. Diese verlassen die feste Oberfläche beim Wiederverdampfen

¹⁾ A. KUNDT und E. WARBURG, Pogg. Ann. **156**, 177. 1875. M. v. SMOLUCHOWSKI, Wied. Ann. **64**, 101. 1898. ²⁾ M. KNUDSEN, Ann. Physik **34**, 593. 1911. ³⁾ J. C. MAXWELL, Phil. Trans. **170**, 331. 1879.

mit deren Temperatur, während die nicht adsorbierten ohne Temperaturänderung reflektiert werden. Nach der anderen Auffassung [II]¹⁾ erleiden sämtliche auftreffende Moleküle eine Temperaturänderung um den Betrag $a(T_1 - T_0)$.

Wir werden nun den Wärmeaustausch zwischen Platin und Wasserstoff nach den oben entwickelten Vorstellungen betrachten. Bei tiefen Temperaturen finden wir keine Reaktion am reinen Platin, folglich keinen Wärmeaustausch durch Adsorption. Demnach erfolgt der Wärmeaustausch lediglich bei der Reflexion nach dem Schema II²⁾. Bei höheren Temperaturen beginnt die Umwandlungsreaktion $H_2^{\text{para}} \rightleftharpoons H_2^{\text{ortho}}$ wirksam zu werden, die wir auf Adsorption und Wiederverdampfung zurückgeführt haben. Es ist die Frage, ob diese Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen genügend schnell wird, um einen Einfluss auf die Akkommodation zu gewinnen. Der tatsächlich beobachtete Zusammenhang zwischen Akkommodation und katalytischer Wirksamkeit bei hohen Temperaturen beweist, dass dies der Fall ist. Natürlich kommt erst bei sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, die nicht mehr direkt messbar, sondern aus Versuchen bei tiefen Temperaturen zu extrapolieren sind, ein Einfluss auf die Akkommodation zustande. Eine solche Extrapolation für eine Temperatur von 750° C, wo eine erhöhte Akkommodation schon deutlich wird, führt zu einer Halbwertszeit von $1/10$ Sekunde, daraus ergibt sich, dass pro Sekunde 10^{22} Moleküle adsorbiert werden und wieder verdampfen. (Das Reaktionsgefäß enthält bei 30 mm Druck etwa 10^{21} Moleküle.) Da die Zahl der pro Sekunde auf die Drahtoberfläche auftreffenden Moleküle $4 \cdot 10^{22}$ beträgt, sieht man einen Einfluss der Umwandlung auf die Akkommodation.

Dass sich in der Wärmeabgabe des sauerstoffbedeckten und reinen Drahtes kein Unterschied zeigt beruht darauf, dass ein Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit nur bei niedrigen Temperaturen nachweisbar war. Der Temperaturkoeffizient der aktivierten Reaktion ist so klein, dass schon bei 200° C die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit am reinen und aktivierten Draht gemessen wird.

Zu quantitativen Messungen des Akkommodationskoeffizienten war unsere Versuchsanordnung nicht konstruiert. Entsprechende Versuche sind im Gange.

¹⁾ M. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. Physik 35, 983. 1911. ²⁾ Nach M. KNUDSEN (Ann. Physik 6, 124. 1930) beträgt der Akkommodationskoeffizient von Wasserstoff an blankem Platin 0.315.

Zusammenfassung.

1. Es wird nachgewiesen, dass sich die Umwandlung von Parawasserstoffgemischen in gewöhnlichen Wasserstoff durch einen erhitzten Platindraht katalysieren lässt.

2. Es wird die Temperatur und Druckabhängigkeit der Reaktion untersucht.

3. Durch Zusatz von Platingiften wird die Reaktion sehr stark gehemmt durch Sauerstoffzusatz beschleunigt.

4. Die Versuche sprechen dafür, dass am reinen Draht jeder Adsorptions- und Wiederverdampfungsprozess zur Gleichgewichtseinstellung bezüglich der Para-Orthowasserstoffkonzentration führt.

5. Die Umwandlungsreaktion führt am reinen Platin bei hohen Temperaturen zu einem abnormen Anstieg des Akkommodationskoeffizienten, während sich vergiftetes Platin normal verhält. Der Wärmeaustausch erfolgt bei Zimmertemperatur ausschliesslich bei Reflexionsprozessen und erst bei höheren Temperaturen werden am reinen Platindraht merkliche Energiebeträge durch Adsorption und Wiederverdampfen ausgetauscht.

Anwendung der Diffusionsgleichung auf die Theorie der Kettenreaktionen.

Von

V. Bursian und V. Sorokin.

(Eingegangen am 9. 2. 31.)

Es wird gezeigt, dass die Anwendung der partiellen Differentialgleichung der Diffusion ein bequemes mathematisches Verfahren zur Behandlung des Verlaufs der Kettenreaktionen ist. Die erhaltenen Resultate bestätigen im wesentlichen die früher von N. SEMENOFF auf elementarem Wege erhaltene Formel für das Eintreten der Explosion in einem Gefäß mit endlichen Abmessungen. Darüber hinaus werden explizite Formeln für die stationäre Endgeschwindigkeit der Reaktion und für das zeitliche Anwachsen der Geschwindigkeit gegeben, letzteres auch für den nicht-stationären Fall. Die Rechnungen werden für den Fall eines von zwei parallelen, unendlich ausgedehnten Wänden begrenzten Gefäßes ausgeführt; es werden die Formeln für zylindrische und kugelförmige Gefäße angegeben.

Die wesentlichen und experimentell bestätigten Grundzüge der Kettenreaktionen lassen sich in übersichtlicher Weise auf sehr einfache Wahrscheinlichkeitsansätze und gaskinetische Betrachtungen zurückführen, welche für die Behandlung der homogenen Reaktionen für die Mehrzahl der betrachteten Fälle, wie es scheint, vollständig ausreichen. Auch der kompliziertere Fall, wo neben der sekundären Aktivierung (Verzweigung der Ketten) noch der Einfluss der Wand, an welcher die Ketten abbrechen, berücksichtigt werden muss, ist von SEMENOFF¹⁾ mit Benutzung einer Formel aus der Theorie der BROWNSchen Bewegung behandelt worden. Auf der letzten Physikalisch-Chemischen Konferenz in Leningrad²⁾ sind einige Zweifel an der Zuverlässigkeit dieser Betrachtungen geäußert worden und die vorliegende Arbeit hat den Zweck, durch eine etwas eingehendere mathematische Behandlung der Frage die entstandenen Zweifel zu klären.

§ 1. Zusammenfassung der früheren Betrachtungen.

Durch Temperaturbewegung, optische Anregung oder irgendwie anderweitig mögen n_0 Anfangszentren pro Zeit- und Volumeneinheit

¹⁾ N. SEMENOFF, Z. Physik 48, 571. 1928. Z. physikal. Ch. (B) 2, 161. 1929.

²⁾ Physikalisch-Technisches Institut, September 1930.

entstehen. Das Gefäß sei zunächst unbegrenzt. Jedes Zentrum kann eine Reaktion einleiten, wobei es nach einer Reihe von Zwischenreaktionen (ein Kettenglied) wieder reproduziert wird, so dass ein neues Kettenglied beginnen kann. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein vorliegendes Zentrum ein Kettenglied einleitet, sei α , dass es unwirksam bleibt: $\beta = 1 - \alpha$. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass aus einem Anfangszentrum s Kettenglieder entstehen, und dass die Kette dann abbricht, gleich

$$p_s = \alpha^s (1 - \alpha). \quad (1)$$

Die mittlere Zahl der Kettenglieder in einer Kette, im folgenden als Kettenlänge bezeichnet, ist dann gleich

$$\nu = \sum s p_s = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (2)$$

und die Reaktionsgeschwindigkeit bei stationärer Schaffung neuer Anfangszentren und stationärem Ablauf der Ketten gleich:

$$w = \frac{n_0 \alpha}{1 - \alpha}. \quad (3)$$

Diese Geschwindigkeit stellt sich offenbar nach genügend langer Zeit vom Beginn der Reaktion ein und bedeutet die Zahl der pro Zeit- und Volumeneinheit vor sich gehenden Einzelreaktionen (Kettenglieder) im stationären Endzustand.

Nun wird der Begriff der Verzweigung der Ketten eingeführt: Beim Ablauf eines Kettengliedes soll, mit der Wahrscheinlichkeit δ , auf Kosten der in einer Zwischenreaktion konzentrierten Reaktionsenergie, ein zweites Zentrum entstehen. Wir fassen wieder ein Anfangszentrum ins Auge und bezeichnen die Wahrscheinlichkeit, dass die aus ihm entspringende Kette mit allen ihren Verzweigungen im ganzen s Kettenglieder besitzt, mit p_s . Nun ist die Wahrscheinlichkeit, dass beim ersten Kettenglied ein Zentrum resultiert, gleich $\alpha(1 - \delta)$, und dass zwei Zentren entstehen, gleich $\alpha\delta$. Im ersten Falle ist die Wahrscheinlichkeit, dass weitere $s - 1$ Kettenglieder folgen, gleich p_{s-1} ; im zweiten Falle haben wir die Wahrscheinlichkeiten zu summieren, dass aus dem einen Zentrum $s - 1 - k$ und aus dem anderen k Kettenglieder entstehen, wobei k die Werte $0, 1, \dots, s - 1$ annehmen kann. Somit erhalten wir einen anderen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit p_s :

$$p_s = \alpha(1 - \delta)p_{s-1} + \alpha\delta \sum_{k=0}^{s-1} p_{s-1-k} p_k. \quad (4)$$

Beachtet man, dass

$$\sum_0^{\infty} p_s = 1.$$

so lässt sich die Summation

$$\nu' = \sum_0^{\infty} s p_s$$

ausführen¹⁾ und wir erhalten:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 - \delta \nu}, \quad (5)$$

wo ν ebenso wie in (2) die Länge der nichtverzweigten Kette bedeutet.

Die Bedingung

$$\delta \nu = 1 \quad (6)$$

liefert offenbar unendlich lange Ketten und ist am angeführten Ort²⁾ als die Bedingung für das Eintreten einer Explosion oder einer Verbrennung physikalisch diskutiert worden. Die Gleichung (5) kann man auch in der Gestalt

$$\frac{1}{\nu'} = \frac{1}{\nu} - \delta \quad (7)$$

schreiben; bei einigermaßen langen Ketten, wenn $\beta \ll 1$ ist, kann man schreiben:

$$\frac{1}{\nu'} = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{\beta}{1 - \beta} = \beta + \beta^2 + \beta^3 + \dots \cong \beta \quad (8)$$

1) Die Rechnung verläuft folgendermassen. Man setze: $a(1 - \delta) = a$, $a\delta = b$;

$$\begin{aligned} \nu' &= \sum_0^{\infty} s p_s = a \sum_{s=1}^{\infty} s p_{s-1} + b \sum_{s=1}^{\infty} s \sum_{k=0}^{s-1} p_{s-1-k} p_k \\ &= a \left(\sum_1^{\infty} (s-1) p_{s-1} + \sum_1^{\infty} p_{s-1} \right) + b \sum_{k=0}^{\infty} p_k \sum_{s=k+1}^{\infty} s p_{s-k-1} \\ &= a(\nu' + 1) + b \sum_{k=0}^{\infty} p_k \left[\sum_{s=k+1}^{\infty} (s-k-1) p_{s-k-1} + (k+1) \sum_{s=k+1}^{\infty} p_{s-k-1} \right] \\ &= a(\nu' + 1) + b \sum_{k=0}^{\infty} p_k (\nu' + k + 1) = a(\nu' + 1) + b \left[(\nu' + 1) \sum_0^{\infty} p_k + \sum_0^{\infty} k p_k \right] \\ &= a(\nu' + 1) + b(2\nu' + 1). \end{aligned}$$

Daraus erhält man durch Auflösung nach ν' :

$$\nu' = \frac{a+b}{1-a-2b} = \frac{a}{1-a-\alpha\delta} = \frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{1-\alpha}\delta} = \frac{\nu}{1-\nu\delta}.$$

²⁾ N. SEMENOFF, loc. cit.

und kann dann (7) folgendermassen deuten: Die Wahrscheinlichkeit des Abbruchs der Kette bei einem Kettengliede wird durch die Verzweigung vermindert, und zwar um die Wahrscheinlichkeit, dass die Verzweigung eintritt.

Nun betrachten wir ein Gefäss mit endlichen Abmessungen und machen die Annahme, dass alle Ketten, welche die Wand erreichen, daselbst immer abgebrochen werden. Man kann die mittlere Länge einer irgendwo im Gefäss begonnenen Kette, welche im Inneren des Gefässes nicht abbricht ($\alpha = 1$) und auch sich nicht verzweigt, nach der EINSTEIN-V. SMOLUCHOWSKISCHEN Formel abschätzen; dieser Wert, welcher von den Gefässabmessungen und der freien Weglänge (also vom Druck) abhängt, wird dann in (6) eingesetzt und daraus z. B. der kritische Explosionsdruck bestimmt. Man verfährt also so, als ob es erlaubt wäre, auch in diesem Falle gemäss (8) den reziproken Wert der unverzweigten Kettenlänge als Wahrscheinlichkeit des Abbruchs der Kette bei jedem Kettenglied in Rechnung zu setzen, was durchaus nicht unmittelbar einleuchtend ist. Ausserdem ist in der obigen Behandlung der verzweigten Ketten die Voraussetzung enthalten, dass jede abgezweigte Kette genau ebenso verläuft wie jede andere. Man kann sehr wohl bezweifeln, dass diese Voraussetzung für die Ketten, welche primär oder sekundär in der Nähe der Wand entstehen, statthaft ist. Weitere Schwierigkeiten entstehen, wenn man das Abbrechen der Ketten im Inneren oder eine Emission von Anfangszentren aus der Wand berücksichtigen will. Die eingangs erwähnten Zweifel bestanden im wesentlichen in diesen kritischen Bemerkungen, und wir wollen nun zeigen, dass zur Behandlung dieser Fragen eine andere, ebenfalls summarische, aber mathematisch konsequentere und besser übersichtbare Methode angewandt werden kann.

§ 2. Die Aufstellung der Differentialgleichung.

Betrachten wir eine nicht verzweigte und im Inneren nicht abbrechende Kette, so können wir uns vorstellen, dass der (bei einem wirksamen Zusammenstoss von Molekül zu Molekül überspringende) „Reaktionspunkt“ eine Molekularbewegung im Gas ausführt. Wir wollen die Massen und Durchmesser der Moleküle als gleich annehmen, und auch davon abssehen, dass gerade die reagierenden Moleküle eine vom Mittel abweichende Geschwindigkeit besitzen können. Dann ist die Bewegung der „Reaktionspunkte“ in nichts von der Bewegung der wirklichen Moleküle verschieden, und eine zur Zeit t vorgegebene

Verteilung der Reaktionspunkte wird sich so verändern, wie die Verteilung einer bestimmten wirklichen Molekülsorte in einem Gase, d. h. gemäss der Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) = D \Delta n. \quad (9)$$

Hier ist $n(x,y,z,t)$ die Dichte der Reaktionspunkte, D der Diffusionskoeffizient:

$$D = \frac{1}{3} \lambda c, \quad (10)$$

wo λ die mittlere freie Weglänge und c die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle bedeutet¹⁾. Die Gleichung (9) bringt zum Ausdruck, wie sich die Dichte n wegen der Brownschen Bewegung der Reaktionspunkte verändert. Die Verzweigung der Ketten liefert offenbar noch eine der augenblicklichen Dichte proportionale Zunahme der Dichte, das Abbrechen der Ketten im Inneren eine Abnahme derselben; wir wollen also die rechte Seite von (9) durch ein Zusatzglied

$$(f-g)n \quad (11)$$

erweitern. Das Abbrechen der Ketten an der Wand wird durch die Grenzbedingung, dass an der Wand immer

$$n=0 \quad (12)$$

sein soll, ausgedrückt. Das fortwährende Erzeugen neuer Anfangszentren kann auf zweierlei Weise ausgedrückt werden: Man führt rechts noch ein Glied $n_0(x,y,z)$ oder, bei zeitlich variabler Anregung, $n_0(x,y,z,t)$ ein, oder man sieht die Verteilung der zur Zeit t und im Intervall dt neu geschaffenen Zentren $n_0(x,y,z,t) \cdot dt$ als Anfangsverteilung an und integriert dann das Schlussresultat nach der Zeit vom Anfang der Reaktion bis zum gegebenen Zeitpunkt.

Die vollständige Differentialgleichung lautet also entweder:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n + (f-g)n + n_0 \quad (13)$$

oder

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = D \Delta n' + (f-g)n'. \quad (14)$$

Setzt man in (13) $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$, so erhält man den stationären Fall. n in (13) und n' in (14) bedeuten verschiedene Grössen: Es ist n gleich

¹⁾ Auf den Wert $\frac{1}{3}$ des Zahlenkoeffizienten in (10) ist schon wegen der gemachten vereinfachenden Annahmen natürlich kein grosses Gewicht zu legen.

der tatsächlich vorhandenen Dichte, während der Zusammenhang von n und n' , wie oben angedeutet, durch die Beziehung

$$n = \int_0^t n'(x, t - \tau) d\tau \quad (15)$$

hergestellt wird.

§ 3. Beziehungen zwischen den Konstanten von § 1 und § 2.

Für den Fall einer räumlich und zeitlich konstanten Anregung in einem unbegrenzten Gefäss wird das stationäre n ebenfalls räumlich und zeitlich konstant sein, vorausgesetzt, dass $f - g < 0$ ist, d. h. dass die Verzweigungen weniger neue Ketten liefern, als durch das Abbrechen vernichtet werden. Aus (13) erhalten wir mit $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ und $\Delta n = 0$:

$$n = \frac{n_0}{g - f} \quad (16)$$

Wenn der Ablauf eines Kettengliedes im Mittel q Zusammenstösse erfordert, so ist

$$\Delta \tau = \frac{q\lambda}{c} \quad (17)$$

die Zeitdauer eines Kettengliedes. Die Zahl der pro Zeit- und Volumeneinheit ablaufenden Kettenglieder ist also

$$w = \frac{n}{\Delta \tau} = \frac{n_0}{(g - f) \Delta \tau} \quad (18)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf 1 Anfangszentrum pro Sekunde, ist offenbar gleich der in (5) berechneten mittleren Kettenlänge [vgl. auch (7) und (8)]:

$$v' = \frac{w}{n_0} = \frac{1}{(g - f) \Delta \tau} = \frac{1}{\frac{\beta}{\alpha} - \delta} = \frac{1}{\frac{1}{v} - \delta} \quad (19)$$

Wir erhalten also

$$\left. \begin{aligned} g &= \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{1}{\Delta \tau} = \frac{\beta}{\alpha} \frac{c}{q\lambda} \\ f &= \delta \frac{1}{\Delta \tau} = \delta \frac{c}{q\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

oder

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{v} &= g \Delta \tau \\ \delta &= f \Delta \tau \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Nun betrachten wir ein Gefäß mit endlichen Abmessungen, wobei wir annehmen, dass es von zwei unendlich ausgedehnten, im Abstand l befindlichen parallelen Wänden begrenzt ist, an welchen die Grenzbedingungen

$$n(0, t) = n(l, t) = 0 \quad (22)$$

zu erfüllen sind. Dagegen wollen wir zunächst die Ketten unverzweigt annehmen, und nur an der Wand abbrechen lassen. Die Differentialgleichung für den stationären Endzustand lautet jetzt [vgl. (13)]:

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} = -n_0. \quad (23)$$

Ihr Integral, den Grenzbedingungen (22) angepasst, lautet:

$$n = \frac{n_0 x}{2D} \cdot (l - x). \quad (24)$$

Die Gesamtzahl der augenblicklich ablaufenden Ketten pro Quadratcentimeter des (als unendlich angenommenen) Querschnitts ist

$$N = \frac{n_0}{2D} \int_0^l x(l-x) dx = \frac{(n_0 l) \cdot l^2}{12D}. \quad (25)$$

Nun ist $n_0 l$ die Zahl der Anfangszentren pro Sekunde; dividieren wir daher (25) durch $\Delta\tau$ und $n_0 l$, so erhalten wir die Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf 1 Anfangszentrum, also die mittlere Kettenlänge für den betrachteten Fall [vgl. (10) und (17)]:

$$\bar{v} = \frac{l^2}{12D \Delta\tau} = \frac{l^2}{4q\lambda^2}. \quad (26)$$

Bis auf einen unwesentlichen numerischen Faktor stimmt dieser Wert mit dem, welchen SEMENOFF in seinen früheren Arbeiten benutzt hat, überein.

§ 4. Allgemeiner stationärer Fall.

Räumliche und flächenhafte primäre Aktivierung.

Wir integrieren jetzt die vollständige Differentialgleichung des stationären Falles:

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} + (f - g)n + n_0 = 0. \quad (27)$$

Ihr allgemeines Integral lautet für den Fall $n_0 = \text{const}$:

$$n = A \cos \sqrt{\frac{f-g}{D}} x + B \sin \sqrt{\frac{f-g}{D}} x - \frac{n_0}{f-g} \quad (28)$$

wenn $f-g > 0$ und

$$n = C \operatorname{Coj} \sqrt{\frac{g-f}{D}} x + F \operatorname{Sin} \sqrt{\frac{g-f}{D}} + \frac{n_0}{g-f}, \quad (28')$$

wenn $f-g < 0$. Die Konstanten A, B, C, F sind aus den Grenzbedingungen (22) zu bestimmen: Wir erhalten nach Ausführung der Rechnung:

$$n = \frac{n_0}{f-g} \left\{ \cos \sqrt{\frac{f-g}{D}} \left(x - \frac{l}{2} \right) - 1 \right\} \quad (29)$$

$$n = \frac{n_0}{g-f} \left\{ 1 - \operatorname{Coj} \sqrt{\frac{g-f}{D}} \left(x - \frac{l}{2} \right) \right\}. \quad (29')$$

Setzt man hier $f-g$ als sehr klein voraus und entwickelt (29) und (29') nach Potenzen von $(f-g)$, so erhält man

$$n = \frac{n_0}{2D} x(l-x) \left(1 + \frac{l^2}{4} \frac{(f-g)}{D} + \dots \right), \quad (30)$$

was für $f-g = 0$ mit (24) übereinstimmt.

Dagegen wird (29) unendlich gross, wenn $f-g$ bis zum Wert

$$f-g = \frac{\pi^2 D}{l^2} \quad (31)$$

anwächst. Offenbar ist (31) jetzt die Bedingung für die Explosion; wir wollen sehen, ob sie sich auf die Gestalt der Formel (6) bringen lässt. Zu diesem Zweck bestimmen wir aus (29) die Reaktionsgeschwindigkeit und daraus die mittlere Kettenlänge:

$$\bar{v}' = \frac{1}{n_0 l \Delta \tau} \int_0^l n dx = \frac{1}{(f-g) \Delta \tau} \left\{ \operatorname{tg} \sqrt{\frac{f-g}{D}} \left(x - \frac{l}{2} \right) - 1 \right\}. \quad (32)$$

Wir benutzen die Formeln:

$$\frac{\operatorname{tg} u}{u} = \frac{8}{\pi^2} \sum_0^\infty \frac{1}{(2s+1)^2 - \left(\frac{2u}{\pi}\right)^2}; \quad \sum_0^\infty \frac{1}{(2s+1)^2} = \frac{\pi^2}{8}. \quad (33)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\operatorname{tg} u}{u} - 1 &= \frac{8}{\pi^2} \sum_0^{\infty} \left[\frac{1}{(2s+1)^2 - \left(\frac{2u}{\pi}\right)^2} - \frac{1}{(2s+1)^2} \right] \\ &= \frac{8}{\pi^2} \cdot \left(\frac{2u}{\pi}\right)^2 \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2s+1)^2 \left[(2s+1)^2 - \left(\frac{2u}{\pi}\right)^2 \right]} \end{aligned} \quad (33)$$

oder

$$\frac{\operatorname{tg} u}{u} - 1 = \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{2u}{\pi}\right)^2 \left\{ \frac{1}{1 - \left(\frac{2u}{\pi}\right)^2} + \frac{1}{9 \left[9 - \left(\frac{2u}{\pi}\right)^2 \right]} + \frac{1}{25 \left[25 - \left(\frac{2u}{\pi}\right)^2 \right]} + \dots \right\} \quad (33')$$

Das erste Glied in der Klammer wird sehr gross, wenn sich der Wert von $\frac{2u}{\pi}$ der 1 nähert; die Summe der übrigen Glieder, welche wir mit $R\left(\frac{2u}{\pi}\right)$ bezeichnen wollen, hat folgende Werte:

$$R(0) = 0.0147; \quad R(1) = 0.0163.$$

Gegen das erste Glied in der Klammer kann sie also vernachlässigt werden. Setzen wir nun

$$u = \frac{l}{2} \sqrt{\frac{f-g}{D}}$$

in (33') ein, so erhalten wir als angenäherten Wert von (32):

$$\bar{v}' = \frac{8}{\pi^4} \frac{l^2}{D \Delta \tau} \frac{1}{1 - \frac{l^2(f-g)}{\pi^2 D}} \quad (34)$$

Nun entnehmen wir aus (26):

$$\frac{l^2}{D \Delta \tau} = 12 \bar{v} \quad (35)$$

und formen mit Hilfe von (21) und (26) den Subtrahenden im Nenner um:

$$\frac{l^2(f-g)}{\pi^2 D} = \frac{12}{\pi^2} \left(\delta - \frac{1}{\nu} \right) \bar{v}. \quad (36)$$

Wir erhalten anstatt (34):

$$\bar{v}' = \frac{96}{\pi^4} \frac{\bar{v}}{1 - \frac{12}{\pi^2} \left(\delta - \frac{1}{\nu} \right) \bar{v}}. \quad (37)$$

Es ist $\frac{96}{\pi^2} = 1.0147; \quad \frac{12}{\pi^2} = 1.2158;$

beide Zahlenwerte unterscheiden sich wenig von 1. Vernachlässigt man diesen Unterschied, so kann man (37) in durchaus nicht schlechter Näherung schreiben:

$$\frac{1}{\bar{v}} = \frac{1}{v} - \left(\delta - \frac{1}{v} \right). \quad (38)$$

Diese Formel entspricht aber genau den am Schluss des § 2 kritisierten Überlegungen: sie entspricht ganz der Formel (7), wobei \bar{v} die Länge der unverzweigten, im Inneren nicht abbrechenden Kette ist, und $\delta - \frac{1}{v}$ als konsequente Verallgemeinerung für δ auftritt, im Falle, dass im Inneren die Ketten sowohl sich verzweigen als auch abbrechen. Die Bedingung für die Explosion (31) können wir jetzt auch in der Gestalt:

$$\left(\delta - \frac{1}{v} \right) \bar{v} = \frac{\pi^2}{12} = 0.8225 \quad (39)$$

schreiben: wir können also sagen, dass unser Verfahren die früheren Abschätzungen als numerisch brauchbare Näherungswerte gelten lässt.

Bei unserer Methode, welche von (13) ausgeht, geht n_0 explizit in die Gleichung ein und man könnte glauben, dass z. B. die Explosionsbedingung (31) von der Wahl von n_0 abhängen könnte. Nun kann man aber eine Lösung von (27) für jedes vorgegebene $n_0(x)$ herstellen, wenn man eine Lösung derselben Gleichung besitzt, welche den Grenzbedingungen genügt, und bei welcher n_0 überall gleich Null ist, ausser in einem unendlich kleinen Intervall dx bei $x=x_0$, wo n_0 so gross anzunehmen ist, dass

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} n_0 dx = 1 \quad (40)$$

wird (Methode der GREENSchen Funktion). Physikalisch entspricht dieser Ansatz dem Fall, dass die primäre Aktivierung nur bei $x=x_0$, also in unserem Falle in einer bestimmten Ebene vor sich geht. Für ein beliebig vorgegebenes n_0 lautet dann die Lösung von (27), wenn man die GREENSche Funktion des Problems mit $n^*(x, x_0)$ bezeichnet:

$$n = \int_0^l n^*(x, x_0) n(x_0) dx_0. \quad (41)$$

Man findet für die GREENSche Funktion unseres Problems die Formeln:

$$\left. \begin{aligned}
 x < x_0 \cdots n^*(x, x_0) &= \frac{1}{D(f-g)} \frac{\sin \sqrt{\frac{f-g}{D}} x \sin \sqrt{\frac{f-g}{D}} (l-x_0)}{\sin \sqrt{\frac{f-g}{D}} l} \\
 x > x_0 \cdots n^*(x, x_0) &= \frac{1}{D(f-g)} \frac{\sin \sqrt{\frac{f-g}{D}} x_0 \sin \sqrt{\frac{f-g}{D}} (l-x)}{\sin \sqrt{\frac{f-g}{D}} l}
 \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Beide Ausdrücke werden unendlich bei

$$\sqrt{\frac{f-g}{D}} l = \pi,$$

was, wie leicht zu sehen, identisch mit (31) ist. Somit ist der Beweis geliefert, dass die Explosionsbedingung unabhängig davon ist, wie eine zeitlich konstante Aktivierung über den Raum verteilt ist.

§ 5. Heterogene Aktivierung.

Wir betrachten nun den Fall, dass die primären aktiven Zentren von der Wand ausgesandt werden. Es entspricht dem tatsächlichen Sachverhalt, wenn wir statt dessen annehmen, dass ein solches Zentrum im Inneren spontan an dem Ort entsteht, wo es seinen ersten Zusammenstoß mit den anderen Molekülen des Gases erfährt. Wir führen also dieses Problem auf das schon betrachtete zurück, indem wir für die Funktion $n_0(x)$ die Verteilung dieser Orte des ersten Zusammenstoßes einsetzen. Nimmt man an, dass jedes von der Wand in beliebiger Richtung ausgesandte Zentrum mit der Wahrscheinlichkeit

$$w(\sigma) d\sigma = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{\sigma}{\lambda}} d\sigma \quad (43)$$

nach Ablauf einer Strecke σ im Intervall $d\sigma$ seinen ersten Zusammenstoß erleidet, so erhält man nach einfacher Rechnung

$$n_0(x) = \frac{2 m_0}{\lambda} \frac{x}{\lambda} \int_{\frac{x}{\lambda}}^{\infty} e^{-\mu} \frac{d\mu}{\mu^2}, \quad (44)$$

wo m_0 die Zahl der pro Quadratcentimeter der Wand und pro Sekunde ausgesandten Zentren ist. Der Schwerpunkt der Verteilung (44) lässt sich berechnen:

$$\lambda^* = \frac{1}{m_0} \int_0^x n_0(x) \cdot x dx = \frac{2}{3} \lambda. \quad (45)$$

Die Funktion $n_0(x)$ hat bei $x=0$ den endlichen Wert $\frac{2m_0}{\lambda}$ und nimmt mit wachsendem $\frac{x}{\lambda}$ rasch ab (anfangs mit vertikaler Tangente, später wie $\frac{e^{-x}}{w}$). Bei der Berechnung von (41) haben wir also nur kleine Werte von $\frac{x_0}{\lambda}$ zu berücksichtigen. Wir wollen hier die Bemerkung einschalten, dass aus (41) für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Formel folgt:

$$W = \frac{1}{\Delta \tau} N = \frac{1}{\Delta \tau} \int_0^l n(x) dx = \frac{1}{\Delta \tau} \int_0^l dx \int_0^l dx_0 n^*(xx_0) n_0(x_0).$$

Durch Vertauschung der Integrationsfolge erhalten wir:

$$W = \frac{1}{\Delta \tau} \int_0^l dx_0 \cdot n_0(x_0) \int_0^l n^*(xx_0) dx; \quad (46)$$

das letzte Integral kann man aus (42) ausrechnen:

$$N = \int_0^l n^*(xx_0) dx = \frac{2}{f-g} \sin \frac{1}{2} \sqrt{f-g} x_0 \sin \frac{1}{2} \sqrt{f-g} (l-x_0) \cos \frac{1}{2} \sqrt{f-g} l. \quad (47)$$

Bei der Berechnung des Integrals (46) wird x_0 von der Grössenordnung λ sein, da bei grösseren Werten von $\frac{x_0}{\lambda}$ der Faktor $n_0(x_0)$ hinreichend rasch verschwindet. Entwickelt man (47) nach Potenzen von $\frac{x_0}{l}$, so erhält man:

$$N = \frac{l x_0}{2D} \frac{\operatorname{tg} \frac{1}{2} \sqrt{f-g} \cdot l}{\frac{1}{2} \sqrt{f-g} \cdot l} \quad (48)$$

mit Vernachlässigung der Glieder mit höheren Potenzen von $\frac{x_0}{l}$. Setzt man (48) in (46) ein, so erhält man sofort auf Grund von (45):

$$W' = \frac{2}{3} \frac{m_0 \lambda l}{\Delta \tau 2D} \frac{\operatorname{tg} \frac{1}{2} \sqrt{f-g} \cdot l}{\frac{1}{2} \sqrt{f-g} \cdot l}; \quad (49)$$

es kann also für unseren Zweck die Verteilung (44) durch ihren Schwerpunkt ersetzt werden.

Dieser Wert ist zu verdoppeln, wenn beide Wände aktiv sind; ausserdem können wir noch (33) zu Hilfe nehmen. Wir erhalten schliesslich:

$$W' = \frac{16}{3} \frac{m_0 l \lambda}{\pi^2 \Delta \tau D} \left\{ \frac{1}{1 - \frac{l^2 (f-g)}{\pi^2 D}} + \frac{1}{9 - \frac{l^2 (f-g)}{\pi^2 D}} + \dots \right\} \quad (49')$$

Setzt man hier dieselben Konstanten ein, wie in (37) und dividiert durch $2m_0$, so erhält man:

$$\bar{v}' = \frac{32}{\pi^2} \frac{\lambda}{l} \frac{1}{\bar{v}} \left\{ \frac{1}{1 - \frac{12}{\pi^2} \left(\delta - \frac{1}{v} \right) \frac{1}{\bar{v}}} + \frac{1}{9 - \frac{12}{\pi^2} \left(\delta - \frac{1}{v} \right) \frac{1}{\bar{v}}} + \dots \right\} \quad (50)$$

Ogleich es uns gelungen ist, die Rechnung in geschlossener Form durchzuführen (unter Vernachlässigung höherer Potenzen von $\frac{\lambda}{l}$), möchten wir bemerken, dass die Formel (50), was numerische Auswertung anbetrifft, weniger zuverlässig ist als die früheren Formeln, welche sich auf eine räumliche Aktivierung bezogen. In beiden Fällen ist es nämlich kaum anzunehmen, dass die Verhältnisse in unmittelbarer Nähe der Wand (auf Strecken von der Grössenordnung einiger λ) durch die Diffusionsgleichung richtig wiedergegeben werden; beim räumlichen Falle beginnt aber die Mehrzahl der Ketten in grosser Entfernung von der Wand, und die Ketten durchlaufen auch den grössten Teil ihrer Länge im Innern; beim Falle der Oberflächenaktivierung haben die Prozesse unmittelbar an der Wand ein viel grösseres relatives Gewicht. Gross und klein gilt hier immer im Vergleich zur mittleren freien Weglänge; qualitativ ist es einleuchtend, dass bei genügend kleinen Drucken der Fall der Oberflächenaktivierung in den Fall der räumlichen Aktivierung übergeht, es werden dann aber unsere Formeln wohl kaum den Sachverhalt numerisch richtig wiedergeben.

§ 6. Der zeitliche Verlauf der Kettenreaktion.

Um den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu ermitteln, haben wir die vollständige Gleichung (13):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n + (f - g)n + n_0 \quad (13)$$

zu integrieren. Als Anfangsverteilung wollen wir $n = 0$ annehmen, d. h. die Reaktion setzt ein zur Zeit $t = 0$. Wenn die Aktivierung zeitlich konstant ist, so können wir die Lösung in der Gestalt

$$n = n'(x, t) + n_{\infty}(x) \quad (56)$$

ansetzen, wo n_{∞} die im obigen einfach mit n bezeichnete formale Lösung von (27) ist, und zwar für beliebige Werte der in die Gleichung eingehenden Konstanten. Nur die Fälle, wo diese Lösung unendlich wird, bleiben zunächst ausgeschlossen, es muss also für (29) und (42) gemeinsam

$$V \frac{f-g}{D} \cdot l \neq k\pi, \quad k = 1, 2, \dots$$

sein wenn wir uns wieder auf den ebenen Fall beschränken. Der Ansatz (56) in (13) eingesetzt, ergibt für n' die homogene Differentialgleichung (14):

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n'}{\partial x^2} + (f-g)n' \quad (14)$$

mit der Anfangsbedingung

$$n'(x, 0) = -n_{\infty}(x).$$

Durch den Ansatz

$$n'(x, t) = e^{(f-g)t} n''(x, t)$$

wird bekanntlich (14) auf die einfachere Gleichung

$$\frac{\partial n''}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n''}{\partial x^2} \quad (57)$$

zurückgeführt mit derselben Anfangsbedingung. Die Lösung von (57), welche den Grenzbedingungen (22) entspricht, ist aus der Theorie der Wärmeleitung hinreichend bekannt; sie lautet:

$$n''(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\frac{k^2 \pi^2 D}{l^2} t} B_k \sin \frac{k\pi x}{l}, \quad (58)$$

wo die Grössen B_k die FOURIER-Koeffizienten der Entwicklung von

$$-n_{\infty}(x) = \sum_{k=1}^{\infty} B_k \sin \frac{k\pi x}{l} \quad (59)$$

in eine FOURIER-Reihe sind.

Wir erhalten also die Lösung von (13) in der Gestalt:

$$n = n_{\infty}(x) + \sum_{k=1}^{\infty} e^{\left[f-g - \frac{k^2 \pi^2 D}{l^2}\right] t} B_k \sin \frac{k\pi x}{l}. \quad (60)$$

Der Sinn der in (31) formulierten Explosionsbedingung tritt jetzt vollkommen deutlich zutage; für die Erreichung eines stationären Endzustands ist es hinreichend und notwendig, dass die Exponenten der zeitabhängigen Faktoren bei allen Gliedern der Reihe negativ sind. Bei wachsendem $f \cdot g$ wird zuerst das erste Glied der Reihe bei $t \rightarrow \infty$ nicht gegen Null streben; wenn die Ungleichung

$$f - g > \frac{\pi^2 D}{l^2}$$

besteht, wird also wenigstens das erste Glied mit der Zeit unbeschränkt wachsen. Um Zwischenrechnungen zu vermeiden, wollen wir anstatt n sogleich die für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit erforderliche Grösse N berechnen:

$$N = \int_0^l n(x, t) dx = N_\infty + \frac{2}{\pi} \sum_{s=0}^{\infty} e^{\left(f - g - \frac{(2s+1)^2 \pi^2 D}{l^2}\right) t} \frac{B_{2s+1}}{2s+1}. \quad (61)$$

Es ist bequem, für die oft vorkommende Grösse (36) eine Abkürzung einzuführen:

$$\frac{(f - g) l^2}{\pi^2 D} = \frac{12}{\pi^2} \left(\delta - \frac{1}{\nu} \right) \bar{\nu} = \gamma. \quad (62)$$

Dann wird

$$(f - g) - \frac{(2s+1)^2 \pi^2 D}{l^2} = [\gamma - (2s+1)^2] \cdot \frac{\pi^2 D}{l^2}.$$

Die Zeit t wird also überall mit dem Faktor $\frac{\pi^2 D}{l^2}$ multipliziert auftreten; wir wollen im folgenden setzen:

$$\frac{\pi^2 D}{l^2} \cdot t = \Theta. \quad (63)$$

Die Grösse

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D} = \frac{12}{\pi^2} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \frac{3 l^2}{\pi^2 \lambda c} \quad (64)$$

ist bis auf den Faktor $\frac{12}{\pi^2}$ gleich der mittleren Lebensdauer einer nicht verzweigten, im Inneren nicht abbrechenden Kette; sie spielt die Rolle einer charakteristischen Zeit für den Ablauf der Kettenreaktion. Ihre Abhängigkeit von den Abmessungen des Gefässes und vom Gesamtdruck dürfte durch die Formel (64) einigermaßen richtig wiedergegeben werden; die Temperaturabhängigkeit, welche in dem c im Nenner steckt, wird wohl ebensowenig richtig sein, wie die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung oder Wärmeleitung in den

bekannten, elementar gaskinetisch abgeleiteten Formeln; durch Anbringung einer SUTHERLANDSchen Korrektur an λ könnte man bessere Resultate erwarten. Ausserdem ist noch zu bemerken, dass, sobald die Reaktionsgeschwindigkeit einigermassen gross wird, infolge der freiwerdenden Reaktionswärme auch die Temperatur des Gemisches steigen wird. Diese Komplikation bleibt hier unberücksichtigt.

Wir wollen jetzt die Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit in den beiden früher betrachteten Fällen, der gleichmässigen räumlichen und der flächenhaften Aktivierung aufstellen.

Die FOURIER-Entwicklung von (29) lautet:

$$-n_{\infty} = -\frac{n_0 l^2}{D\pi^2} \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{\sin(2s+1)\pi \cdot \frac{x}{l}}{(2s+1)[(2s+1)^2 - \gamma]}.$$

Nach Umrechnung der Konstanten erhalten wir:

$$B_{2s+1} = -n_0 \bar{v} \Delta \tau \frac{48}{\pi^3} \frac{1}{(2s+1)[(2s+1)^2 - \gamma]}.$$

In (61) eingesetzt und mit den Bezeichnungen (62) und (63) ergibt das

$$N = N_{\infty} - n_0 \bar{v} \Delta \tau \cdot \frac{96}{\pi^4} \sum_0^{\infty} \frac{e^{-[(2s+1)^2 - \gamma]\theta}}{(2s+1)^2[(2s+1)^2 - \gamma]}.$$

Aus (32) und (33') erhalten wir

$$N_{\infty} = n_0 \bar{v} \Delta \tau \frac{96}{\pi^4} \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2s+1)^2[(2s+1)^2 - \gamma]}$$

und daraus durch Division mit $\Delta \tau$:

$$W = n_0 \bar{v} \frac{96}{\pi^4} \sum_0^{\infty} \frac{1 - e^{-[(2s+1)^2 - \gamma]\theta}}{(2s+1)^2[(2s+1)^2 - \gamma]}. \quad (65)$$

Lassen wir hier aus demselben Grunde wie in § 4 alle Glieder ausser dem ersten fort, so erhalten wir angenähert¹⁾:

$$W = n_0 \bar{v} \frac{96}{\pi^4} \frac{1 - e^{-(1-\gamma)\theta}}{1 - \gamma} + \dots \quad (66)$$

oder, wenn $\gamma > 1$:

$$W = n_0 \bar{v} \frac{96}{\pi^4} \frac{e^{(\gamma-1)\theta} - 1}{\gamma - 1} + \dots \quad (66')$$

¹⁾ Formeln von dieser Gestalt sind schon von SEMENOFF (loc. cit.) auf elementarem Wege abgeleitet worden.

(66) gibt für $\Theta = \infty$ dasselbe wie (37), es wird also der stationäre Zustand wirklich erreicht; (66') zeigt, dass für $\gamma > 1$ die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit exponentiell anwächst.

Für $\gamma = 1$ liefern (66) und (66') durch Grenzübergang:

$$W = n_0 \bar{v} \frac{96}{\pi^4} \Theta, \quad (66'')$$

die Reaktionsgeschwindigkeit wächst proportional der Zeit an. Dasselbe [und auch den genauen Wert von (65) für $\gamma = 1$] erhält man, wenn man mit diesem Wert von γ die Differentialgleichung (14) direkt integriert und die Lösung von (13) nach dem in (15) angegebenen Verfahren konstruiert.

Bei anderen ganzzahligen ungeraden Werten von γ erhält man wieder der Zeit proportionale Glieder.

Ganz analog verläuft die Rechnung für den Fall der flächenhaften Aktivierung. Die Koeffizienten der FOURRIER-Entwicklung von (42), mit dem Minuszeichen versehen, lauten:

$$B_k = - \frac{2l}{D\pi^2} \frac{\sin \frac{k\pi x_0}{l}}{(k^2 - \gamma)}.$$

Wir erhalten nach (61):

$$N = N_\infty - \frac{4l}{D\pi^3} \sum_0^\infty \frac{e^{-[(2s+1)^2 - \gamma]\Theta} \sin \frac{(2s+1)\pi x_0}{l}}{(2s+1)[(2s+1)^2 - \gamma]}. \quad (67)$$

Im Falle der Aktivierung durch die Wand können wir ebenso wie früher

$$x_0 = \frac{2}{3} \lambda$$

setzen; da die Glieder der Reihe (67) mit hoher Ordnungszahl s wegen ihres starken Abfalls nicht in Betracht kommen, so ersetzen wir den Sinus durch sein Argument. Es lässt sich dann (67) auf die Gestalt

$$N = N_\infty - \frac{32}{\pi^2} \cdot \frac{\lambda}{l} \cdot \bar{v} \Delta \tau \sum_0^\infty \frac{e^{-[(2s+1)^2 - \gamma]\Theta}}{(2s+1)^2 - \gamma}$$

bringen. Wenn beide Wände aktiv sind, so hat man zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit mit $2m_0$ zu multiplizieren und durch $\Delta \tau$ zu dividieren. Das konstante Glied (W_∞) erhalten wir in passender Form aus (50) durch Multiplikation mit $2m_0$. Die Endformel lautet:

$$W = \frac{64}{\pi^2} m_0 \bar{v} \frac{\lambda}{l} \left\{ \frac{1 - e^{-(1-\gamma)\Theta}}{1 - \gamma} + \frac{1 - e^{-(9-\gamma)\Theta}}{9 - \gamma} + \dots \right\} \quad (68)$$

für $\gamma < 1$; für $\gamma > 1$ gilt:

$$W = \frac{64}{\pi^2} m_0 \bar{v} \frac{\lambda}{l} \left\{ \frac{e^{(\gamma-1)\Theta} - 1}{\gamma - 1} + \frac{1 - e^{-(\Theta-\gamma)\Theta}}{9 - \gamma} + \dots \right\} \quad (68')$$

und für $\gamma = 1$:

$$W = \frac{64}{\pi^2} m_0 \bar{v} \frac{\lambda}{l} \left\{ \Theta + \frac{1 - e^{-8\Theta}}{8} + \dots \right\} \quad (68'')$$

§ 7. Andere Gefäßformen.

Wir haben im obigen den ebenen Fall ziemlich eingehend und mit Benutzung verhältnismässig elementarer mathematischer Hilfsmittel untersucht; zum Schluss wollen wir für die praktisch wichtigeren Fälle von anderen Gefäßformen den Gang der Lösung angeben und das Schlussresultat kurz diskutieren.

Es soll also die Differentialgleichung (13) integriert werden, wobei n_0 zeitlich konstant sein soll. Die Anfangsbedingung sei wiederum $n=0$ für $t=0$, die Randbedingung $n=0$ an der Wand.

Wir führen ein: a charakteristische Länge; $\tau = \frac{a^2}{\pi^2 D}$ charakteristische Zeit; $\gamma = (f-g)\tau$ charakteristischer Parameter der Kettenbildung;

$\Theta = \frac{t}{\tau}$ reduzierte Zeit, und fassen unter der Bezeichnung $\vec{\varrho} = \frac{\vec{r}}{a}$ die reduzierten Koordinaten zusammen. Mit diesen Bezeichnungen schreibt sich die Gleichung (13) in der Gestalt:

$$\frac{\partial n}{\partial \Theta} = \frac{1}{\pi^2} \Delta' n + \gamma n + n_0 \cdot \tau, \quad (13')$$

wo Δ' den LAPLACESchen Operator, bezogen auf die reduzierten Koordinaten, bedeutet.

Die Lösung der homogenen Gleichung

$$\frac{\partial n'}{\partial \Theta} = \frac{1}{\pi^2} \Delta' n' + \gamma n' \quad (14')$$

lautet dann

$$n' = \sum_s A_s e^{(\gamma - \omega_s)\Theta} f_s(\vec{\varrho}), \quad (69)$$

wo A_s unbestimmte Koeffizienten, ω_s und f_s die Eigenwerte und die orthogonalen normierten Eigenfunktionen des Randwertproblems

$$\Delta' f + \pi^2 \omega f = 0 \quad (70)$$

mit der Randbedingung $f=0$ sind.

Die Lösung der inhomogenen zeitfreien Gleichung

$$\frac{1}{\tau^2} \Delta' n_\infty + \gamma n_\infty = -n_0 \tau \quad (71)$$

wird in der Gestalt

$$n_\infty = \sum_s B_s f_s$$

angesetzt; setzt man das in (71) ein, so erhält man unter Berücksichtigung von (70):

$$\sum_s B_s (\omega_s - \gamma) f_s(\vec{\varrho}) = n_0 \tau.$$

Sind die f_s ein vollständiges System von orthogonalen normierten Funktionen, so lassen sich die Koeffizienten B_s bestimmen:

$$B_s = \frac{\tau}{\omega_s - \gamma} \int n_0 f_s(\vec{\varrho}_0) d v_0, \quad (72)$$

wo die Integration über das ganze reduzierte Volumen des Gefäßes zu erstrecken ist.

Die allgemeine Lösung von (13') lautet nun:

$$n = n' + n_\infty = \sum_s (A_s e^{(\gamma - \omega_s) \Theta} + B_s) f_s(\vec{\varrho})$$

und die Anfangsbedingung $n(\vec{\varrho}) = 0$ bei $\Theta = 0$ verlangt:

$$A_s = -B_s.$$

Wir erhalten:

$$n = \tau \sum_s \frac{1 - e^{(\gamma - \omega_s) \Theta}}{\omega_s - \gamma} f_s(\vec{\varrho}) \int n_0 f_s(\vec{\varrho}_0) d v_0. \quad (73)$$

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit müssen wir

$$N = \int n dV = a^\varepsilon \int n d v$$

berechnen, wo V das wirkliche, v das reduzierte Volumen bedeutet und ε die Dimensionszahl des Problems ist. Durch Division mit $\Delta \tau$ (17) erhalten wir:

$$W = \frac{a^\varepsilon \tau}{\Delta \tau} \sum_s \frac{1 - e^{(\gamma - \omega_s) \Theta}}{\omega_s - \gamma} \int f_s(\vec{\varrho}) d v \int n_0 f_s(\vec{\varrho}_0) d v_0. \quad (74)$$

Wir sehen, dass für alle Gefäßformen und alle Verteilungen der Aktivierung n_0 der Verlauf der Reaktion durch eine Reihe wiedergegeben wird, deren Diskussion ganz ähnlich wie im Falle des ebenen Gefäßes verläuft. Für das Eintreten der Explosion ist der erste Eigenwert ω_1 wesentlich; wenn

$$\gamma < \omega_1$$

ist, wird ein stationärer Endzustand mit der Geschwindigkeit

$$W_0 = \frac{a^2 \tau}{\Delta \tau} \sum_s \frac{\int f_s(\vec{\varrho}) d\vec{v} \int f_s(\vec{\varrho}_0) n_0 dv_0}{\omega_s - \gamma} \quad (75)$$

erreicht, bei

$$\gamma \geq \omega_1 \quad (76)$$

ist ein stationärer Zustand nicht möglich, (76) ist also die Explosionsbedingung.

Für zylindrische Gefäße wollen wir $a = \frac{d}{2}$ setzen, wo d der Durchmesser ist. Ist die Aktivierung nur von r abhängig, so wird auch die Lösung nur von r (Abstand von der Achse) abhängen. In diesem Falle hat man als Eigenfunktionen

$$f_s(\varrho) = \frac{J_0(j_{0s}\varrho)}{V\pi J_1(j_{0s})} \quad (77)$$

und als Eigenwerte:

$$\omega_s = \left(\frac{j_{0s}}{\pi} \right)^2, \quad (78)$$

wo J_0 , J_1 BESSELSche Funktionen und j_{0s} die Wurzeln von J_0 bedeuten; insbesondere wird

$$\omega_1 = \left(\frac{2.4048}{\pi} \right)^2 = 0.2773. \quad (79)$$

Für ein kugelförmiges Gefäß und radial symmetrischen Fall sind die Eigenfunktionen (mit $a = \frac{d}{2}$)

$$f_s = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin(s\pi\varrho)}{\varrho} \quad (80)$$

und die Eigenwerte

$$\omega_s = s^2 \quad (s = 1, 2, \dots). \quad (81)$$

Vergleichen wir die Explosionsbedingungen für ein ebenes Gefäß von der Länge l mit denjenigen für ein zylindrisches oder kugelförmiges vom Durchmesser $d=l$, so erhalten wir entsprechend

$$\frac{(f-g)l^2}{\pi^2 D} = 1; \quad \frac{(f-g)l^2}{4\pi^2 D} = 0.2773; \quad \frac{(f-g)l^2}{4\pi^2 D} = 1. \quad (82)$$

Ferner haben wir nach (74) die Reaktionsgeschwindigkeiten für den zylindrischen und den kugelförmigen Fall berechnet und bringen zum Schluss folgende Zusammenstellung der Endformeln:

1. Ebenes Gefäss, Länge l , Reaktionsgeschwindigkeit pro Quadrat-zentimeter des Querschnitts:

$$\bar{v} = \frac{l^2}{4q\lambda^2}; \quad \gamma = \frac{(f-g)l^2}{\pi^2 D}; \quad W = (n_0 l) \bar{v} \frac{96}{\pi^4} \sum_0^\infty \frac{1 - e^{[\gamma - (2s+1)^2] \theta}}{(2s+1)^2 [(2s+1)^2 - \gamma]}. \quad (83)$$

2. Zylindrisches Gefäss, Durchmesser d , Reaktionsgeschwindigkeit pro Zentimeter Achsenlänge:

$$\bar{v} = \frac{3}{32} \frac{d^2}{q\lambda^2}; \quad \gamma = \frac{(f-g)d^2}{4\pi^2 D}; \quad W = \left(\frac{\pi d^2}{4} n_0 \right) \bar{v} \frac{32}{\pi^4} \sum_1^\infty \frac{1 - e^{\left[\gamma - \left(\frac{j_{0s}}{\pi} \right)^2 \right] \theta}}{\left(\frac{j_{0s}}{\pi} \right)^2 \left[\left(\frac{j_{0s}}{\pi} \right)^2 - \gamma \right]}. \quad (84)$$

3. Kugelförmiges Gefäss, Durchmesser d :

$$\bar{v} = \frac{1}{20} \frac{d^2}{q\lambda^2}; \quad \gamma = \frac{(f-g)d^2}{4\pi^2 D}; \quad W = \left(\frac{\pi d^3}{6} n_0 \right) \bar{v} \frac{90}{\pi^4} \sum_1^\infty \frac{1 - e^{(\gamma - s^2) \theta}}{s^2 (s^2 - \gamma)}. \quad (85)$$

Diese Formeln gelten für eine gleichmässige räumliche Aktivierung.

Für den Fall der heterogenen Aktivierung wird man, nach den Betrachtungen in § 5, eine flächenhafte Aktivierung in einer Schicht im Abstand $\frac{2}{3} \lambda$ von der Wand annehmen können, und dementsprechend in (74) für n_0 eine passend gewählte diskontinuierliche Funktion einführen. Wenn m_0 die Zahl der vom Quadratcentimeter der Wand ausgesandten Zentren ist, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit:

1. für das ebene Gefäss pro Quadratcentimeter Querschnitt:

$$W' = (2m_0) \bar{v} \frac{\lambda}{l} \frac{32}{\pi^2} \sum_0^\infty \frac{1 - e^{[\gamma - (2s+1)^2] \theta}}{(2s+1)^2 - \gamma}; \quad (86)$$

2. für das zylindrische Gefäss pro Zentimeter Achsenlänge:

$$W' = (m_0 \pi d) \cdot \bar{v} \frac{\lambda}{d} \frac{64}{3\pi^2} \sum_1^\infty \frac{1 - e^{\left[\gamma - \left(\frac{j_{0s}}{\pi} \right)^2 \right] \theta}}{\left(\frac{j_{0s}}{\pi} \right)^2 - \gamma}; \quad (87)$$

3. für das kugelförmige Gefäss:

$$W' = (m_0 \pi d^2) \bar{v} \frac{\lambda}{d} \frac{40}{\pi^2} \sum_1^\infty \frac{1 - e^{(\gamma - s^2) \theta}}{s^2 - \gamma}. \quad (88)$$

Die Grössen \bar{v} und γ sind aus den entsprechenden Formeln (83), (84) und (85) zu entnehmen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut, Abteilung für theoretische Physik und Abteilung für physikalische Chemie.

Das Röntgendiagramm der Trinitrocellulose.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Stabilisierungsvorganges.

(Röntgenographische Untersuchung an Cellulosederivaten. IX¹⁾.)

Von

Carl Trogus und Kurt Hess.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 2. 31.)

Es wird das Röntgendiagramm von Trinitrocellulose erneut untersucht und ein Einfluss der Auswasch- und Stabilisierungsoperationen auf die Ausbildung des Röntgendiagrammes festgestellt.

Ähnlich wie bei der Acetylcellulose²⁾ ergibt sich auch für die Ausbildung des Gitters der Nitrocellulose³⁾ einerseits ein grosser Einfluss der Darstellungsbedingungen, andererseits eine auffallende Wirkung solcher Flüssigkeiten, die die bekannten Erscheinungen der Quellung, Lösung und Fällung dieser Celluloseester hervorrufen. Die Vorgänge schliessen sich ihrem Wesen nach den Vorgängen an, die bei der Einwirkung von Alkalien⁴⁾ auf Cellulose festgestellt worden sind. Während aber bei der Wirkung der Alkalien nur diskontinuierliche Gitteränderungen beobachtet werden, in dem Sinne, dass in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur entsprechend der Bildung einer oder mehrerer chemischer Verbindungen zwischen Cellulose und dem Quellungsmittel neue Gitter auftreten, beobachtet man bei Einwirkung von Quellungsmitteln auf Acetylcellulose und Nitrocellulose ausser diskontinuierlichen Übergängen des Gitters in ein von der Art des Reagenzes abhängiges neues Gitter, andersartige Gitteränderungen, bei denen eine von der Konzentration des Reagenzes abhängige scheinbar kontinuierliche Verschiebung einzelner Interferenzen beobachtet wird⁵⁾.

¹⁾ VIII. Mitteilung, vgl. Z. physikal. Ch. (B) 11, 381. 1931. ²⁾ K. HESS und C. TROGUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1986. 1928; Z. physikal. Ch. (B) 5, 161. 1929. ³⁾ K. HESS, C. TROGUS und J. R. KATZ, Z. physikal. Ch. (B) 7, 17. 1930.

⁴⁾ K. HESS, C. TROGUS und K. UHL, Z. physikal. Ch. (A) 145, 401. 1929; K. HESS und C. TROGUS, Z. physikal. Ch. (B) 11, 381. 1931. ⁵⁾ K. HESS und C. TROGUS, loc. cit. S. 166. J. R. KATZ, Z. physikal. Ch. (A) 151, 148. 1930; J. J. TRILLAT, C. r. 191, 654. 1930.

Diese Erscheinung verdient deshalb Beachtung, weil aus ihr hervorgehen würde, dass den makroskopisch feststellbaren Quellungserscheinungen eine kontinuierliche Gitteraufweitung parallel geht, die für das Wesen der Quellung typisch sein könnte¹⁾. Da diese Beobachtungen aber nur an solchen Präparaten gemacht wurden, die unscharfe Röntgeninterferenzen zeigen, besteht die Möglichkeit, dass die kontinuierliche Änderung von Interferenzlagen durch Superposition entsprechend Fig. 1 zustande kommt. Durch steigenden Zusatz des Reagenzes könnte in zunehmendem Masse eine zweite Verbindung (M_2) entstehen, die infolge kleiner Kristallite breite Interferenzen liefert, und die sich den unscharfen Interferenzen der Ausgangsverbindung (M_1) in dem Sinne überlagern, dass ein Superpositionsmaximum (M_{1+2}) entsteht, das sich in dem Masse verschiebt, wie die

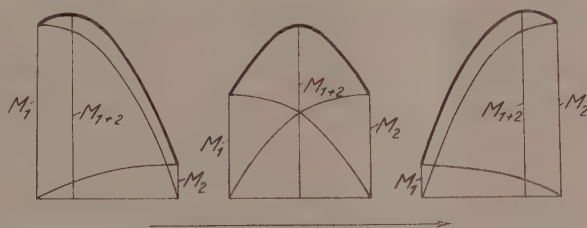


Fig. 1. Schematische Darstellung für die Wanderung eines Superpositionsmaximums bei scheinbar kontinuierlicher (Gitteränderung, M_1 = Intensitätsmaximum der Interferenz des Ausgangsmaterials; M_2 = Intensitätsmaximum der neu entstandenen Verbindung; M_{1+2} = Superpositionsmaximum.

Bildung der neuen Verbindung gegenüber der ursprünglichen Verbindung zunimmt, während in Wirklichkeit die Maxima der superponierenden Interferenzen festliegen. Berücksichtigt man diese Möglichkeit nicht, so könnte ein kontinuierlicher Gitterumbau im Sinne der Bildung einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen²⁾ irrtümlich gefolgert werden, während tatsächlich ein diskontinuierlicher Übergang eines Gitters in ein anderes vorliegt, der dadurch bedingt ist, dass sich neben den Kristalliten der ursprünglichen Verbindung infolge chemischen Umsatzes Kristallite einer neuen Verbindung bilden.

Eine Klärung dieser Erscheinung, die für die Fragen der Konstitution der Cellulose bzw. ihrer Reaktionsweise wesentlich ist, dürfte um so eher zu erwarten sein, je sicherer das Ausgangsmaterial röntgeno-

¹⁾ Man vgl. K. HESS und C. TROGUS, Z. physikal. Ch. (B) 5, 174. 1929, Anm. 4.

²⁾ Vgl. L. VEGARD, Z. Physik 5, 17, 393. 1921.

graphisch definiert ist. Da die in Frage stehenden Erscheinungen bei Nitrocellulose besonders stark ausgeprägt sind, berichten wir im folgenden über eine neue Vermessung des Faserdiagramms der Trinitrocellulose sowie über Erscheinungen bei der Bildung der Nitrocellulose, die für die Reproduzierbarkeit des Röntgendiagramms berücksichtigt werden müssen.

I. Das Röntgendiagramm der stabilen Trinitrocellulose.

Bekanntlich sind von R. O. HERZOG, E. NIKL und ST. V. NÁRAY-SZABÓ¹⁾ erstmalig Röntgendiagramme von Nitrocellulose veröffentlicht worden, deren Vermessung eine Faserperiode von 10.3 \AA ergab. Eine Wiederholung der Vermessung durch V. NÁRAY-SZABÓ und V. SUSICH²⁾ führte zu einer Faserperiode von $26.6 \pm 0.5 \text{ \AA}$ ³⁾. Im Verlaufe präparativer Versuche über die Darstellung faseriger Trinitroramiepräparate⁴⁾ beobachteten wir ein Röntgendiagramm der Trinitrocellulose (vgl. Fig. 4), das nicht unwesentlich schärfer und punktreicher als das bisher bekannte war und das zudem auf dem Äquator und der 7. und 8. Schichtlinie eine andere Intensitätsverteilung er-

Tabelle 1. Faserdiagramm der stabilen Nitrocellulose.

Interferenz	Intensität	Schichtlinien- produkt (bzw. $\sin^2 \theta$)	Faserperiode	Netzebenen- abstand in \AA
A_1	s.st.	—	—	7.29
A_3	st.	—	—	3.75
I_1	st.	0.06128	25.13	4.56
II_1	s.sch.	0.12126	25.40	7.75
III_0	s.sch.	(0.1794)	25.65	8.55
IV_1	sch.	0.24006	25.67	5.05
V_0	s.sch.	(0.2992)	25.35	6.07
VI_0	s.sch.	(0.3580)	25.38	4.23
VI_1	st.	0.36320	25.44	3.75
VII_0	sch.	(0.4156)	25.34	3.62
VII_1	m.st.	0.41864	25.75	3.42
$VIII_0$	m.sch.	0.48733	25.28	3.16
X_0	st. ⁶⁾	0.56754	25.62	2.532

¹⁾ R. O. HERZOG und E. NIKL, *Helv. chim. Acta* **9**, 631. 1926. R. O. HERZOG und ST. V. NÁRAY-SZABÓ, *Z. physikal. Ch.* **130**, 616. 1927. ²⁾ V. NÁRAY-SZABÓ und V. SUSICH, *Z. physikal. Ch.* **134**, 264. 1928. ³⁾ Vgl. dazu auch F. D. MILES und J. CRAIK, *J. physical Chem.* **34**, 2613. 1930. ⁴⁾ C. TROGUS, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **64**, 405. 1931. ⁵⁾ Pseudodiatrop. ⁶⁾ Aus Schrägaufnahmen.

kennen liess, als nach der schematischen Wiedergabe bei v. NÁRAY-SZABÓ und v. SUSICH zu erwarten war. Die Vermessung dieses Diagramms ist in Tabelle 1¹⁾ zusammengestellt.

Aus neun Schichtlinienabständen errechnet sich eine Faserperiode von 25.4 ± 0.3 Å. Aus Präzisionsmessungen an den besonders scharfen Interferenzen VII_0 und X_0 ergibt sich eine Faserperiode von 25.3_4 Å und 25.6_2 Å, entsprechend einem Mittelwert von $25.4_8 \pm 0.14$ Å. Diese Periode entspricht in guter Annäherung dem Fünffachen der Dimension der C_6 -Gruppe, wenn man die von BRAGG angegebenen Atomabstände für eine $C-C$ - und eine $C-O$ -Bindung²⁾ zugrunde legt (ber. 25.7_5 Å).

Das Röntgendiagramm der Fig. 4 (vgl. auch die schematische Darstellung in Fig. 5) unterscheidet sich von dem bisher bekannten ausser durch die Anwesenheit der neuen Punkte durch die Abwesenheit der Intensität B_2^{03} sowie durch die Aufteilung der Interferenzen des Bogens B_0^{VII3} . Schliesslich erweist sich der Bogen B_0^{VIII3} als pseudodiatroper Punkt, der sich bei Schrägaufnahmen leicht aufteilen lässt.

II. Darstellungsbedingungen und Röntgendiagramm der Trinitroramie.

Die Reproduzierbarkeit des beschriebenen Röntgendiagramms war anfänglich selbst bei sorgfältiger Gleichhaltung der Nitrierbedingungen unsicher. Zur Klärung der Unsicherheit wurden die einzelnen Herstellungsphasen: 1. Faser nach vollendeter Nitrierung in Berührung mit dem Nitriergemisch (Fig. 2), 2. dieselbe Faser nach dem Verdrängen der Nitriersäure mit Wasser (Fig. 3), 3. dieselbe Faser nach dem Auskochen mit Wasser (Stabilisierung) (Fig. 4) röntgenographisch untersucht.

Nitrierbedingungen: Nitriersäure 1 Vol. HNO_3 ($s = 1.52$), 2 Vol. H_2SO_4 ($s = 1.82$). Flottenverhältnis 1:100. Nitriertemperatur 0° bis 5° C. Reaktionsdauer 2 bis 16 Stunden (Endzustand). Ausgangsmaterial lufttrockene (4.16% H_2O), technisch gereinigte ungebleichte Ramiefasern. Ausbeute 5.14 bis 5.16 g stabilisiertes Trinitrat⁴⁾ aus 3 g Substanz. Stickstoffgehalt 13.65 bis 13.75% N nach der Stabilisierung.

1) Die Tabelle enthält nur die sicher vermessbaren Punkte. 2) K. H. MEYER, Z. angew. Ch. 41, 935. 1928. 3) Nomenklatur nach v. NÁRAY-SZABÓ-v. SUSICH, loc. cit.; in Fig. 5 als A_2 eingezeichnet. B_0^{VII} entspricht in Fig. 5 VII_0 und VII_1 , B_0^{VIII} entspricht VIII. 4) Alle Angaben dieser Abhandlung beziehen sich nur auf Trinitrat. Mindernitrierte Fasern verhalten sich vielfach abweichend. Die Angaben beschränken sich ferner auf Trinitrat aus natürlichen Fasern. Trinitrat von mercerisierten Fasern zeigt Unterschiede im Röntgendiagramm gegenüber dem der natürlichen Fasern. Hierüber soll besonders berichtet werden.



Fig. 2. Nitrierte Ramie (Endzustand) unter Nitriergemisch aufgenommen. Plattenabstand 49 mm.



Fig. 3. Nitrierte Ramie mit Wasser säurefrei gewaschen (instabil), wasserfeucht oder trocken aufgenommen. Plattenabstand 49 mm.



Fig. 4. Röntgenfaserdiagramm stabiler Trinitrocellulose (Nitroramie 2 Stunden mit kochender 50 % iger Essigsäure stabilisiert), wasserfeucht oder trocken aufgenommen. Plattenabstand 49 mm.

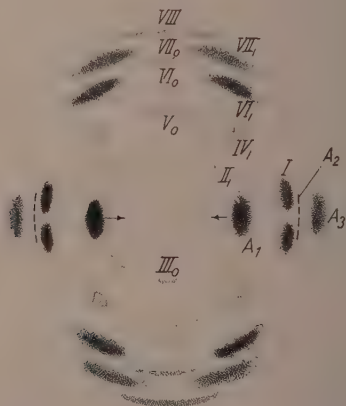


Fig. 5. Röntgenfaserdiagramm stabiler Trinitrocellulose (schematisch).

Die aus dem ermittelten Stickstoffgehalt berechnete Ausbeute stimmt mit der gefundenen Ausbeute praktisch überein. Ein Substanzverlust ist nicht eingetreten. Ausserdem lieferten die Fasern nach der Denitrierung mit methylalkoholischem Schwefelammon¹⁾ die theoretisch zu erwartende Menge faseriger Cellulose, die ein Faserröntgendiagramm der natürlichen Cellulose zeigen, aus dem weiter hervorgeht, dass die Kristallitlage gegenüber der ursprünglichen Ramie weitgehend erhalten geblieben ist²⁾.

Die Stabilisierung³⁾ wurde sowohl durch Kochen mit Wasser als auch durch Kochen mit 50 %iger Essigsäure bzw. Äthanol oder Methanol durchgeführt.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Vermessung der Hauptpunkte der einzelnen Diagramme zusammengestellt. Schon die qualitative Betrachtung der Röntgendiagramme zeigt, dass beim Auswaschen der Nitriersäure und beim Stabilisieren auffallend starke Veränderungen im Kristallbau der Fasern erfolgen.

Die nitriersäurefeuchten Fasern zeigen keine oder nur schwache Andeutungen einiger weniger Interferenzen, obwohl der Faserverband vollkommen erhalten ist, und die typischen Kennzeichen für eine Faserquellung⁴⁾ fehlen. Bereits kurze Zeit nach dem Behandeln dieser Fasern mit Wasser ist ein Faserdiagramm zu beobachten, das zwar noch unscharf ist, das aber doch mehrere charakteristische Interferenzen erkennen lässt. Auffallend ist die Wirkung der Stabilisierung, denn erst hierbei kommt das in Fig. 4 wiedergegebene Röntgendiagramm zur Ausbildung.

Aus dem Vergleich der Interferenzen vor und nach der Stabilisierung geht hervor: 1. dass ein Teil der in den Diagrammen der nicht stabilisierten Fasern auftretenden Interferenzen etwa⁵⁾ an den Stellen liegen, an denen im Diagramm der stabilen Nitrocellulose scharfe Interferenzen auftreten. Dies gilt für die Interferenzen A_1 , A_3 , sowie für die Gruppe VII₀, VII₁; 2. ist in den Diagrammen vor der Stabili-

¹⁾ B. RASSOW und E. DÖRR, J. pr. Ch. 108, 163. 1924. ²⁾ Kristallitverkleinerung ist nach qualitativer Schätzung kaum eingetreten. ³⁾ Vgl. dazu K. HESS, Chemie der Cellulose, S. 366. ⁴⁾ K. HESS, Z. angew. Ch. 43, 471. 1930.

⁵⁾ Bezüglich dieser Feststellung muss bemerkt werden, dass dies nur mit einer gewissen Einschränkung gilt, denn einerseits sind die Intensitäten der nicht stabilen Formen mit Ausnahme von A_1 so schwach und unscharf, dass die Fehlergrenze der Vermessung grösser ist als bei der stabilen Trinitrocellulose. Andererseits zeigt besonders die Lage der Interferenz A_1 kleine Schwankungen, die wohl nahe an die Fehlergrenze der Vermessung fallen, die aber doch immer in demselben Sinne auftreten, so dass dieser Schwankung eine reale Bedeutung zuzukommen scheint (vgl. S. 276 und 277).

Tabelle 2. Änderung der Interferenzen von Trinitroranin während der Herstellung.

	A ₁	A ₂	A ₃	I ₁	V ₀	VI ₁	VII ₀	VII ₁	VIII
1. Im Nitriergemisch, d in Å Intensität ¹⁾	7.41 s.st.	4.23 schw. (u)	3.75 schw. (u)	etwa 4.91 schw. (u)	—	—	3.52 st. (u)	—	—
2. Säurefrei gewaschen, wasser- feucht. d in Å	7.21 s.st.	4.13 m.m. (u)	3.65 m.m. (u)	4.75 m.m. (u)	5.08 sch.	etwa 3.77 sch. (u)	3.56 st. (u)	—	3.18 schw.
3. Stabilisiert durch 12 Std. ko- chen mit Wasser, d in Å	7.27 s.st.	4.18 schw.	3.75 m.m.	4.55 st.	5.03 schw.	3.77 st.	3.65 m.m.	3.43 st.	3.16 m.m.
4. Stabilisiert durch 2 Std. ko- chen mit 50% igem Eisessig, d in Å	7.34 s.st.	—	3.75 st.	4.55 s.st.	vorhanden s.schw.	3.79 st.	3.62 m.m.	3.42 m.st.	3.16 schw.
5. Stabilisiert durch 4 Std. ko- chen mit Äthanol, d in Å	7.29 s.st.	—	3.76 st.	4.56 s.st.	vorhanden s.schw.	3.79 st.	3.65 m.m.	3.43 m.st.	3.17 sch.
6. Stabilisiert durch 4 Std. ko- chen mit Methanol, d in Å	7.31 s.st.	—	3.74 st.	4.58 st.-s.st.	vorhanden s.schw.	3.77 st.	3.64 m.m.	3.40 m.st.	3.16 schw.
7. Stabilisierte Nitrocellulose in Nitriersäure aufgenommen, d in Å	7.60 ²⁾ st.	—	3.80 m.st.	4.62 m.st.	—	3.81 m.st.	—	3.46 m.st.	3.15 sch.
Intensität		nicht vorhanden			nicht vorhanden		nicht vorhanden		

¹⁾ (u) bedeutet unscharf, m.m. bedeutet mittelmässig.²⁾ Offenbar geringe Verschiebung gegenüber Präparat 3 bis 6.

sierung sicher ein Punkt enthalten (A_2), der nach der vollkommenen Stabilisierung verschwindet; 3. enthält das Diagramm der stabilen Trinitrocellulose eine Anzahl von Punkten, die in den nicht stabilisierten Fasern vollkommen fehlen. Charakteristisch hierfür ist die Intensität VI_1 , die in dem Diagramm der stabilen Trinitrocellulose mit solcher Intensität auftritt (Hauptintensität), dass sie in den Diagrammen der nicht stabilisierten Faser kaum übersehen werden kann, wenn sie vorhanden wäre. Im übrigen ist diese Intensität auch gut in Röntgendiagrammen der stabilisierten Fasern sichtbar, die unter Nitriersäure aufgenommen wurden (vgl. Nr. 7 in Tabelle 2).

Aus diesen Feststellungen muss gefolgert werden, dass beim Auswaschen und Stabilisieren der Fasern sehr wesentliche Änderungen in der Molekulanordnung der Nitrocellulose erfolgen. Bei einer Deutung der Erscheinungen könnte man zunächst auf Grund der Interferenzen A_1 , A_3 , VII_0 und VII_1 , die bei den nitriersäurefeuchten Fasern bereits erkennbar sind, annehmen, dass in der Nitriersäure aus den Cellulosefasern eine Nitrocellulose entsteht, die nur sehr kleine Kristallite von Trinitrocellulose enthält, die im Laufe der Auswasch- und Stabilisierungsvorgänge eine Kornvergrößerung erfahren (Rekristallisation). Dieser Auffassung widerspricht aber, dass im Verlaufe eines derartigen Rekristallisationsprozesses die Interferenz A_2 verschwindet, und VI_1 neu auftritt. Der Vorgang wird verständlicher, wenn man annimmt, dass bei der Nitrierung primär Nitrocellulosekristallite mit gestörter Gitterordnung gebildet werden, so dass gewisse Netzebenen noch nicht ausgebildet sind. Dadurch ist aber noch nicht erklärt, dass in den instabilen Fasern neben den fehlenden Interferenzen unzweifelhaft Interferenzen vorhanden sind, die beim Stabilisieren verschwinden. Dies wird verständlich, wenn man in Anlehnung an die Feststellungen bei Acetylcellulose, Alkalicellulose und Kupferalkalicellulose annimmt, dass in der nicht stabilen Faser zwei chemisch oder physikalisch verschiedene Substanzen vorliegen, von denen die eine im Verlauf der Stabilisierung verschwindet. Da eine merkliche Gewichtsveränderung bei der Stabilisierung nicht eintritt, kann dann die Veränderung des Diagramms beim Stabilisieren der säurefrei gewaschenen Fasern nur auf einer Umwandlung der zweiten Substanz in die stabile Nitrocellulose beruhen, ähnlich wie es für die Umwandlung von Acetylcellulose I in Acetylcellulose II nachgewiesen worden ist. Dieser Vorgang scheint aber bei Nitrocellulose nicht reversibel zu sein. Durchleuchtet man stabilisierte Fasern in Nitriersäure, so zeigen sie die in Tabelle 2 (Ver-

Tabelle 3. Änderung der Interferenzen des nitriersäurefeuchten Nitriergutes beim Auswaschen mit Essigsäure.

	A ₁	A ₂	A ₃	I ₁	V ₀	VI ₁	VII ₀	VII ₁	VIII
1. 16 Std. m. Eisessig gewaschen, <i>d</i> in Å	8.23		4.37		—	—	3.55		
Intensität	s.st.	breite Verschmierung des Äquators		vorhanden u. nicht vermessb.	5.11 schw.	vorhanden schw., nicht vermessbar	st. längs d. Reflexions- kreises verbreitert		
2. 2 Std. mit Eisessig gewaschen, <i>d</i> in Å	7.70	4.57	etwa 3.9	vorhanden			3.53		
Intensität	s.st.	m.m.	m.m.	u. nicht vermessb.			st. u. breit		
3. 16 Std. mit 50% iger Essig- säure gewaschen, <i>d</i> in Å	7.67	4.61, I ₁ ?	3.82	4.61	Andeutung	—	3.55		
Intensität	s.st.	st.	m.m. u.	st. breit	u.	schw., nicht vermessbar	st. u.		
4. 1. Mit Wasser säurefrei ge- waschen, feucht aufgenom- men, <i>d</i> in Å	7.21	4.13	3.65	4.75	5.08	kaum vorh.	3.55		3.18
Intensität	s.st.	m.m. u.	m.m. u.	m.m. u.	sch.	schw. u.	st. u.		sch.
5. 4. Mit 50% iger Essigsäure stabilisiert, <i>d</i> in Å	7.27	—	3.75	4.57	5.06	3.76	2.49		3.16
Intensität	s.st.	Andeutung	m.m.	st.	sch.	st.	st. breit		sch.
6. Mit Wasser säurefrei gewa- schen, 2 Std. in 50% iger Essigsäure feucht aufgenom- men, <i>d</i> in Å	7.59	4.31	3.84	4.63	5.07	3.77	3.55	3.43	3.19
Intensität	s.st.	u.	u.	u.	sch.	sch. u.	st. u.	sch.	s. sch.
7. 6. Mit Wasser ausgewaschen, feucht aufgenommen, <i>d</i> in Å	7.22	4.09	3.72	4.63	5.07	3.75	3.49		3.18
Intensität	s.st.	sch. u.	m.m. u.	m.m. u.	sch.	m.m. u.	st. u.	st. u.	sch.

such Nr. 7) angegebenen Interferenzen, die mit Ausnahme der Interferenz A_1 mit denen der stabilen Nitrocellulose übereinstimmen und ebenso scharf wie diese sind. Beim Auswaschen der Nitriersäure aus diesen Fasern wird ein Faserpräparat zurückerhalten, das röntgenographisch keinerlei Unterschiede gegenüber der stabilen Trinitrocellulose erkennen lässt.

Da nach dem Vorangehenden ein Teil der Intensitäten der stabilen Trinitrocellulose bereits in dem noch nitriersäurefeuchten Nitriergut erkennbar ist, sollte man annehmen, dass das den Interferenzen zugrunde liegende Gitter durch das Nitriersäuregemisch nicht beeinflusst wird. Bei dieser Folgerung würde vorauszusetzen sein, dass kleine Schwankungen in der Lage einzelner Interferenzen (vgl. Anm. 5, S. 273) durch methodische Unvollkommenheiten vorgetäuscht werden. Dass Schwankungen einzelner Interferenzlagen aber doch eine weitergehende Bedeutung haben, geht daraus hervor, dass diese Schwankungen unter Umständen Werte annehmen können, die die Fehlergrenze der Vermessung wesentlich überschreiten. In Tabelle 3 (Versuch Nr. 1 bis 5) sind die Vermessungsergebnisse von Röntgendiagrammen von Nitrocellulosen wiedergegeben, bei denen die Nitriersäure nicht durch Wasser, sondern durch Eisessig bzw. 50%ige Essigsäure verdrängt wurde. Der Vergleich der Interferenzen zeigt, dass A_1 eine von dieser Behandlung unzweifelhaft abhängige Lage hat (Unterschied bis 1 Å, Fehlergrenze ± 0.2 Å). Dabei fällt auf, dass alle übrigen Interferenzen sehr unscharf sind. Die Weiterbehandlung der nitrierten Faser durch Auswaschen der Essigsäure mit Wasser und Stabilisieren führt zu Nitrocellulosefasern, deren Röntgendiagramm keine Unterschiede in der Lage und Schärfe der Interferenzen gegenüber der unter I beschriebenen stabilen Trinitrocellulose zeigt. Die Abweichung der Lage der Interferenz A_1 ist daher auf eine Wirkung der Essigsäure zurückzuführen.

Im Zusammenhang mit den Erfahrungen, die an Nitrocellulose bei der Behandlung mit organischen Flüssigkeiten gemacht wurden, liegt die Annahme nahe, dass diese Änderungen auf eine chemische Wechselwirkung zwischen Auswaschmittel und Nitriergut zurückzuführen sind, in dem Sinne, dass Doppelverbindungen zwischen Nitrocellulose und Auswaschmittel eine Rolle spielen¹⁾, ähnlich wie

¹⁾ Möglicherweise ist hierauf auch die bereits früher mitgeteilte (C. Trocus, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 405. 1931) Feststellung zurückzuführen, dass bei der Nitrierung mit Salpetersäure-Essigsäure schon im Nitriergemisch die Interferenzen der stabilen Nitrocellulose ausgebildet werden.

dort eine Doppelverbindung zwischen Nitrocellulose und z. B. Cyclohexanon gebildet wird. Die beobachtete Verschiebung des Intensitätsmaximums A_1 kann dabei durchaus im Sinne einer Verschiebung eines Superpositionsmaximums gedeutet werden (vgl. S. 269).

Für die Beurteilung des Stabilisierungsvorganges ist weiterhin wesentlich, dass nach Versuch Nr. 6 und 7 in Tabelle 3 durch Behandeln der instabilen Fasern mit den Stabilisierungsflüssigkeiten bei Raumtemperatur keine stabile Trinitrocellulose erhalten wird¹⁾, und dass Erhitzen der trocknen Faser auf die Stabilisierungstemperatur nur zur Abspaltung von Stickoxyden führt. Stabile Trinitrocellulosefasern (Röntgenfaserdiagramm Fig. 4 und 5) werden nach den bisher vorliegenden Beobachtungen immer nur durch Behandeln der instabilen Fasern mit Flüssigkeiten bei höherer Temperatur (80° bis 110°) erzielt.

Zusammenfassung.

Bei einer Neuvermessung des Röntgendiagramms der Trinitrocellulose ergibt sich eine Faserperiode von $25.4_8 \pm 0.1_4$ Å. Die Ausbildung des Röntgendiagramms hängt von den Operationen nach beendeter Nitrierung ab. In diesem Sinne erscheint der Stabilisierungsvorgang als eine Art Rekristallisation, deren Verlauf durch chemische Vorgänge beeinflusst wird.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Zuwendung weiterer Mittel.

¹⁾ Da bei derartigen heterogen verlaufenden Vorgängen die Geschwindigkeit der Umlagerung besonders verzögert sein kann, besteht die Möglichkeit, dass eine Stabilisierung grundsätzlich auch bei Raumtemperatur nach entsprechend langer Zeit beobachtet wird. Derartige Versuche wurden noch nicht durchgeführt.

Über einfache Gasreaktionen¹⁾.

Von

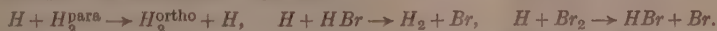
H. Eyring²⁾ und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 2. 31.)

Weiterführung der LONDONschen Theorie adiabatisch vor sich gehender chemischer Umsetzungen, insbesondere für Atomreaktionen. Gesamte Bindungsenergie der einzelnen Atompaare in Abhängigkeit vom Atomabstand wird aus optischen Daten ermittelt und unter Benutzung der HEITLER-LONDONschen Berechnungen hinsichtlich des COULOMBSchen Anteils korrigiert. Als Beispiele dienen geradlinige Umsetzungen der Systeme



Der Verlauf der Umsetzung wird dargestellt als Bewegung eines Bildpunktes durch das Feld der in Abhängigkeit von den Atomabständen räumlich aufgetragenen Bindungsenergie des Atomsystems.

Die Vorstellung, die F. LONDON³⁾ von einem möglichen Verlauf von chemischen Reaktionen gegeben hat, ist die einer adiabatischen Wechselwirkung, bei der sich die Energie des Systems als eine kontinuierliche Funktion der Atomabstände ändert. Diese Funktionen der Energie sind von ihm für den einfachsten Fall, dass die Reaktion in einer Umsetzung von drei oder von vier einwertigen Atomen, z. B.



oder



besteht, auch ausdrücklich formuliert worden. In solchen Fällen kann nach LONDON die Energie des Systems für jede räumliche Konfiguration der Atome ausgedrückt werden aus der Energiefunktion der zweiatomigen Moleküle, die man durch paarweise Zusammenfassung der reagierenden Atome bilden kann. Wenn z. B. zwei *HJ*-Moleküle im Wege



abreagieren, so ist in jedem Stadium der Umsetzung die Energie als

¹⁾ Vorläufige Mitteilung in Naturw. 18, 914. 1930.

²⁾ National Research

Fellow. ³⁾ F. LONDON, Probleme der modernen Physik (SOMMERFELD-Festschrift), S. Hirzel, Leipzig 1928, S. 104. Z. Elektrochem. 35, 552. 1929.

Funktion der sechs Atomabstände ausdrückbar, wenn die Energien der einzelnen für sich betrachteten Moleküle JH , H_2 und J_2 als Funktionen der Kernabstände bekannt sind. Zur genaueren Anwendung der LONDONSchen Formeln (die freilich selbst nur Näherungen sind) muss allerdings auch noch bekannt sein, welchen Anteil an diesen Energien die eigentliche Valenzenergie („Resonanzenergie“) hat bzw. wieviel nach Abzug dieser als „COULOMBSche Energie“ anzusehen ist¹⁾. Die Ausdrücke der Energie, um die es sich hier handelt, sind die folgenden:

Für eine Reaktion vom Typus 1 ist eine beliebige Konfiguration der drei Atome X , Y , Z durch die Abstände a , b , c (Fig. 1) festgelegt. Es seien ferner der Reihe nach mit $\varepsilon(a)$, $\varepsilon(b)$, $\varepsilon(c)$ bezeichnet die Energiewerte der isoliert gedachten Moleküle ZY , XZ , XY , wenn die Kernabstände der Reihe nach die Werte a , b , c annehmen. Dann ist

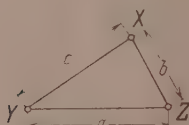


Fig. 1.

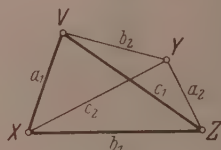


Fig. 2.

die Energie eines jeden Moleküls als Summe des COULOMBSchen Gliedes $A(a)$ bzw. $B(b)$, $C(c)$ und der Valenzenergie $\alpha(a)$ bzw. $\beta(b)$, $\gamma(c)$ aufzufassen:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(a) &= A(a) + \alpha(a) \\ \varepsilon(b) &= B(b) + \beta(b) \\ \varepsilon(c) &= C(c) + \gamma(c) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

und die Energie W_{abc} des Systems ergibt sich durch die (Näherungs)-Gleichung:

$$-W_{abc} = A + B + C + V\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \alpha\beta - \beta\gamma - \gamma\alpha. \quad (4)$$

Im Falle einer Reaktion vom Typus 2 hat man zur Bestimmung einer beliebigen räumlichen Konfiguration der 4 Atome die Angabe der sechs Abstände der Atompaare VX , YZ , XZ , VY , VZ , XY nötig, die in Fig. 2 mit a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , c_1 , c_2 bezeichnet sind. Die Energie stellt sich dann wiederum als Funktion der Energien der für sich gedachten

¹⁾ Von der Nullpunktsenergie sehen wir in dem hier Folgenden zunächst ab, werden jedoch dieser Vernachlässigung im nächsten Abschnitt durch eine entsprechende Korrektur Rechnung tragen.

zweiatomigen Moleküle dar, die sich durch paarweise Zusammenfassung der reagierenden Atome ergeben. Es treten dabei neben sechs Valenzgliedern $\alpha_1(a_1)$, $\alpha_2(a_2)$, $\beta_1(b_1)$, $\beta_2(b_2)$, $\gamma_1(c_1)$, $\gamma_2(c_2)$ die COULOMB'schen Glieder $A_1(a_1)$, $A_2(a_2)$, $B_1(b_1)$, $B_2(b_2)$, $C_1(c_1)$, $C_2(c_2)$ auf und setzen sich zusammen zu dem Energieausdruck

$$-W_{a_1 a_2 b_1 b_2 c_1 c_2} = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + C_1 + C_2 + [(\alpha_1 + \alpha_2)^2 + (\beta_1 + \beta_2)^2 + (\gamma_1 + \gamma_2)^2 - (\alpha_1 + \alpha_2)(\beta_1 + \beta_2) - (\beta_1 + \beta_2)(\gamma_1 + \gamma_2) - (\gamma_1 + \gamma_2)(\alpha_1 + \alpha_2)]^{1/2} \quad (4a)$$

Auf Grund der Kenntnis der Energie als Funktion der Atomabstände ist es grundsätzlich möglich, die Aktivierungsenergie einer jeden Reaktionsmöglichkeit auszurechnen: Der chemische Ausgangs- und Endzustand sind zwei Minima der Energie, die von einer Kette von Energiebergen getrennt sind. Der niedrigste Übergang, der über diese die Reaktionsträgheit verursachenden Energieberge führt, ergibt die Höhe der Aktivierungsenergie.

Die Aktivierungswärme liesse sich also grundsätzlich so bestimmen, dass man alle möglichen Wege, die aus dem Energietal des Anfangszustandes in das Energietal des Endzustandes führen, prüft und feststellt, bis zu welcher Höhe die Energie längs des betreffenden Weges ansteigt. Unter allen möglichen Wegen wird dann jener als wirklicher Reaktionsweg zu gelten haben, der das Energiegebirge auf geringster Höhe überschreitet, und die Aktivierungsenergie wird durch den Betrag dieser Energiehöhe gegeben sein.

Dieses Absuchen aller möglichen Wege erscheint freilich zunächst sehr umständlich. Bei 4 Atomen hätte man ja sechs Koordinaten in allen möglichen Weisen zu variieren, und auch im einfachsten Falle, wenn nur drei Teilchen in Reaktion treten, hätte man die Energie bereits als Funktion von drei Koordinaten, also im vierdimensionalen Raume darzustellen. Von grosser Wichtigkeit ist es daher, für die praktische Brauchbarkeit der Theorie, dass es Fälle gibt, in denen man durch allgemeine Orientierung die Gegend abzugrenzen vermag, in der die Wege geringster Aktivierungsenergie zu suchen sind. Für die Reaktion dreier Atome ist dies LONDON gelungen durch den Nachweis, dass solche Reaktionen dann mit geringster Aktivierungsenergie vor sich gehen, wenn die Begegnung der 3 Atome längs einer geraden Linie erfolgt (vgl. Fig. 3).

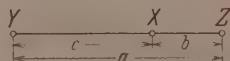


Fig. 3. Das Atom Y greift das Molekül XZ in Richtung kleinster Aktivierungsenergie an.

Für die Umsetzung von nur 3 Atomen reduziert sich somit die Anzahl der unabhängigen Variablen, von denen die Energie abhängt, auf 2, denn es ist auf dem Wege minimaler Aktivierungsenergie (Fig. 3) stets: $b + c = a$. Daher lässt sich hier auch eine anschauliche Darstellung der Energie geben, indem man sie als Funktion von b und c räumlich darstellt. Die vorliegende Notiz hat zum Gegenstand die Konstruktion dieser räumlichen Energiefiguren für drei Reaktionen, in denen sich 1 H -Atom nach dem Schema $H + XX \rightarrow HX + X$ mit verschiedenen zweiatomigen Molekülen umsetzt, und zwar wurden der Reihe nach die Fälle: $XX = H_2$, $XX = HBr$, $XX = Br_2$ gewählt, also Reaktionen:



Die Ausarbeitung dieser Folge einander ähnlicher und doch hinsichtlich der wirksamen Energien und Massen weitgehend abgestufter Beispiele dient hauptsächlich der Aufgabe, unseren Einblick in den adiabatischen Reaktionsmechanismus zu vertiefen. Die Entscheidung darüber, ob die geprüften Umsetzungen, und wie weit darüber hinaus die chemischen Reaktionen im allgemeinen tatsächlich adiabatisch verlaufen, soll hier nicht versucht werden. Dass wir die adiabatische Auffassung auch nach dieser eingehenderen Prüfung zur Erklärung des ausserordentlich raschen Verlaufes der drei angeführten Umsetzungen (wie auch der hohen Reaktionsfähigkeit freier Atome und Radikale überhaupt) geeignet finden werden, trägt zwar zweifellos zu ihrer Stützung bei, doch fehlt dieser Übereinstimmung, um beweiskräftig zu sein, der quantitative Charakter.

Im übrigen wird die Bedeutung, die wir dem adiabatischen Mechanismus zuschreiben, durch den Umstand erhöht, dass wir in dem verschiedentlich diskutierten quantensprungartigen Ablauf der chemischen Reaktionen keine befriedigende Vorstellung erblicken können.

Dem ersten Versuch dieser Art, der von VILLARS¹⁾ stammt, liegt eine Annahme über die Anordnung der reagierenden Moleküle zugrunde, bei der eine Umsetzung überhaupt nicht möglich ist. Die sinnvolle Betrachtung aber, in der J. FRANCK und R. RABINOWITSCH²⁾ die chemische Umsetzung als „strahlungslosen Übergang“ beschreiben,

¹⁾ VILLARS, Physic. Rev. **34**, 1063. 1929.

²⁾ J. FRANCK und E. RABINOWITSCH, Z. Elektrochem. **36**, 794. 1930.

scheint uns bei quantitativer Verfolgung geradezu den Beweis für die entscheidende Mitwirkung des adiabatischen Kräftespieles zu liefern.

Fassen wir etwa die am besten bekannte bimolekulare Reaktion $H_2 + J_2 \rightarrow 2JH$ ins Auge, und setzen wir den (günstigsten) Fall voraus, dass die gesamte Aktivierungsenergie von etwa 40 kcal in Form von Schwingungen vom H_2 -Molekül aufgenommen wird, und so zur Dehnung desselben dient; die Distanz der beiden H -Atome wird hierdurch maximal auf etwa 1.3 \AA gespreizt.

Nun kommt es aber bei keinem Molekülgitter vor, dass die Lagen zweier Atome, die verschiedenen Molekülen angehören, so eng benachbart sind. Wenn sich also die H -Atome zweier aktivierter HJ -Moleküle bei einem Zusammenstoss, der zur Bildung von $H_2 + J_2$ führt, auf eine so kleine Entfernung nähern, so beweist dies, dass die Aktivierungsenergie nicht nur die Moleküle dehnt, sondern zugleich auch in entscheidender Weise dahin wirkt, die zwischenmolekularen Abstossungskräfte aus dem Wege zu räumen.

Dieses aber — dass die Reckung eines homöopolaren Moleküls den Abstossungswall vermindert, durch den es sich von Nachbarpartikeln absondert — ist ein grundsätzliches Ergebnis der LONDON'schen Theorie, das bisher von keiner anderen Seite geliefert worden ist. Der Nachweis, dass die Wirkung der Aktivierung in erheblichem Masse in einer Verringerung der Abstossung besteht, spricht also für die Anwendung dieser Theorie, ebenso wie das bereits erwähnte ausnehmend grosse Reaktionsvermögen freier Atome und Radikale, für das man bisher ebenfalls keine andere Erklärung, als die des adiabatischen Mechanismus hat, als ein Argument für dessen reelle Bedeutung wirkt.

Die Bestandteile der Aktivierungswärme.

In seinen erwähnten Arbeiten hat F. LONDON versucht, durch entsprechende Vernachlässigungen den Energieausdruck (4) auf eine Form zu reduzieren, die nur experimentell zugängliche Grössen enthält. Die hierzu von ihm eingeführte Vernachlässigung war doppelter Art, indem erstens die „COULOMBSchen Glieder“ $A, B, C = 0$ gesetzt wurden, und ebenso das von der Wechselwirkung der beiden äusseren Atome herrührende Austauschglied α ausser Betracht gelassen wurde. Auf diese Weise ergab sich, dass die Höhe W_γ des Energiewalles an der Stelle erreicht wird, wo $\gamma = \frac{\beta}{2}$ ist, und die Aktivierungswärme

wurde als Differenz der Valenzenergie β_0 des XZ -Moleküls im Ausgangszustande und der Energiehöhe W_s zu $\beta_0 - W_s = 0.13$ bestimmt.

Der Betrag, der sich auf die Weise für die Aktivierungswärme errechnet, mag hier die „ β -Aktivierungsenergie“ genannt werden. Ausser diesem „ β -Bestandteil“ sind aber, wie sich in der Folge zeigen wird, wesentliche Bestandteile der Aktivierungswärme auch die beiden bisher vernachlässigten Grössen, nämlich die von dem α -Glieder und die von den COULOMBSchen Gliedern herrührende Energie. Erstere wirkt stets im Sinne einer Vergrösserung der Aktivierungsenergie und mag daher als „ α -Bestandteil“ der Aktivierungsenergie oder auch als „ α -Aktivierungsenergie“ bezeichnet werden. Letztere dagegen wirkt vermindern und mag daher der COULOMBSche Abzug von der Aktivierungsenergie genannt werden.

Zu diesen drei Bestandteilen ist bei Berücksichtigung der Nullpunktsenergie noch ein vierter hinzuzufügen: Auch die Nullpunktsenergie ändert sich nämlich während der chemischen Umsetzung, und es ist daher für die Bestimmung der Aktivierungswärme das Gebirge der gesamten Energie zu betrachten, die sich als Summe der potentiellen Energie und der Nullpunktsenergie ergibt. Wir werden später sehen, dass die Aktivierungsenergie durch diesen vierten Bestandteil stets herabgesetzt wird, was aber meist nur wenig ausmacht.

Weitere Einteilung der Arbeit.

Um die Energiefläche von geradlinigen Umsetzungen (Fig. 3) darzustellen, müssten wir also die Abhängigkeit der Resonanzenergie und der COULOMBSchen Energie von den drei Atomabständen b , c und $b + c = a$ kennen und dann auf Grund der Gestaltung des Ausdrucks (4')

$$W'_{abc} = A(b+c) + B(b) + C(c) + V\alpha(b+c)^2 + \beta(b)^2 + \gamma(c)^2 - \alpha(b+c)\gamma(c) - \alpha(b+c)\beta(b) - \beta(b)\gamma(c) \quad (4')$$

den Verlauf der Nullpunktsenergie entlang dieser Fläche verfolgen und überall zu W'_{abc} hinzu addieren. Leider haben wir aber nur eine recht dürftige Kenntnis der Funktionen A , B , C und α , β , γ , indem sie uns nur für das Atompaar $H-H$, und auch hier nur in ziemlich roher Näherung bekannt ist. Um trotzdem vorwärts zu kommen, wollen wir als ersten Schritt annehmen, dass die gesamte Bindungsenergie der fraglichen Atompaare aus Resonanzenergie besteht. Die Aktivierungsenergie, die wir so berechnen werden, enthält dann nur die β - und α -Bestandteile und es fehlt in ihr der COULOMBSche Abzug

und auch der Abzug, der wegen der Nullpunktsenergie eintritt. Auch die β - und α -Bestandteile kommen wegen der Ausserachtlassung des COULOMBSchen Anteiles zu gross heraus; unser Ergebnis wird also ein in mehrfacher Hinsicht überhöhtes sein.

Als zweiter Schritt soll dann, um die einfach überschaubaren Dinge voranzunehmen, die Diskussion der Nullpunktsenergie erfolgen, worauf drittens eine (erneute) Darstellung der Reaktion dreier H -Atome auf Grund der von HEITLER und LONDON theoretisch berechneten COULOMB-Energie- und Resonanzenergiekurven gegeben und schliesslich viertens auf Grund der hier gewonnenen Resultate eine Korrektur der im ersten und zweiten Schritt berechneten Aktivierungswärmen versucht werden soll. Zuletzt soll fünftens die Dynamik der Umsetzung besprochen werden, also das Wechselspiel von Kräften und Impulsen während der adiabatischen Umsetzung und insbesondere die Frage, wie weit es die kinetische und wie weit es die Schwingungsenergie ist, die zur Aktivierungswärme beiträgt.

Energieflächen in erster Näherung.

a) Energiekurven der Atompaare.

Die Näherung, die wir hier zunächst verwenden wollen, ist, wie soeben angekündigt, die, dass wir die gesamte Bindungsenergie als Resonanzenergie betrachten. Wenn also die Bindungsenergien der drei in Betracht kommenden Atompaare (Fig. 3) $m(b)$, $n(c)$ und $l(b+c)$ genannt werden, so ist gemäss (4') die zu untersuchende Energiefläche

$$W''_{abc} = V[l(b+c)^2 + m(b)^2 + n(c)^2 - l(b+c)m(b) - l(b+c)n(c) - m(b)n(c)]. \quad (4'')$$

Einem Vorschlage von H. EYRING¹⁾ folgend, werden wir die Funktionen l , m , n aus den Bandenspektren ermitteln und uns dabei der Näherungsgleichung von P. M. MORSE²⁾ bedienen, welche die Bindungsenergie eines zweiatomigen Moleküls zu:

$$\varepsilon = D(e^{-2k(r-r_0)} - 2e^{-k(r-r_0)})^2 \quad (6)$$

angibt. Die potentielle Dissoziationsenergie D (= Summe von Dissoziationswärme und Nullpunktsenergie) ist für die in Frage kommenden zweiatomigen Moleküle (H_2 , HBr und Br_2) bekannt. Auch die Werte von k lassen sich nach der Vorschrift von MORSE aus der bekannten Anharmonizitätskonstanten b'' ermitteln,

$$k = 0.2454 \cdot \sqrt{Mb''}, \quad (7)$$

¹⁾ H. EYRING, Naturw. 18, 915. 1930.

²⁾ P. M. MORSE, Physic. Rev. 34,

worin M das halbe harmonische Mittel der Atomgewichte, $\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$, bedeutet. Schliesslich kennt man den mit r_0 bezeichneten normalen Kernabstand der in Frage kommenden zweiatomigen Moleküle, so dass die Gleichung (6) — soweit ihre Näherung reicht — eine praktische Handhabe zur Bestimmung der Bindungsenergie in Abhängigkeit vom Kernabstand (r) bietet.

Für die drei zur Berechnung in Aussicht genommenen Reaktionen:

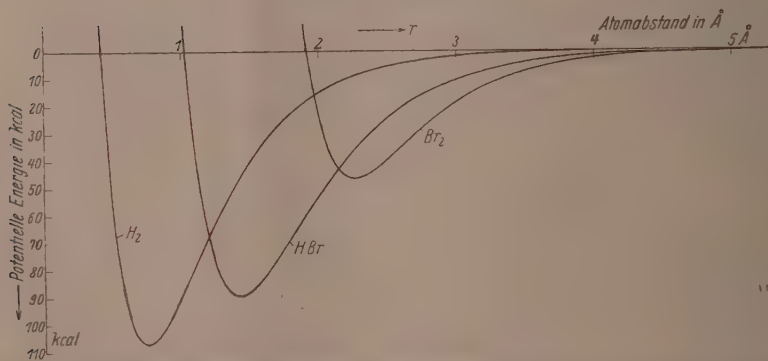
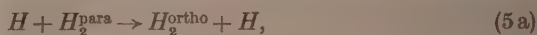


Fig. 4. Bindungsenergie (potentielle Energie) als Funktion des Kernabstands für H_2 , HBr und Br_2 , berechnet nach MORSE [Gleichung (6)].

benötigen wir (da der Unterschied zwischen Para- und Orthowasserstoff ausser acht gelassen werden kann) nur drei Energiekurven, nämlich die der Atompaare $H-H$, $H-Br$ und $Br-Br$. Diese Kurven, die in Fig. 4 eingetragen sind, wurden gemäss der Gleichung (6) mit Hilfe der in Tabelle 1 zusammengestellten Konstanten berechnet.

Tabelle 1.

Bindung	U	ν	δ''	M	r_0	η	D	k
	in Wellenzahlen cm^{-1}				in Å	in Wellenzahlen cm^{-1}		
$H-H$	37000	4264	144.4	0.5	0.75	2132	39132	2.09
$H-Br$	29730	2559	—	0.988	1.42	1279	31009	1.768
$Br-Br$	15910	326.1	1.2	40.0	2.26	163	16073	2.00

In dieser sind eingetragen:

U = gesamte Dissoziationsenergie,

ν = Grundfrequenz,

b'' = Anharmonizitätskonstante,

M = halbes harmonisches Mittel der Molekulargewichte,

r_0 = normaler Kernabstand,

η = Nullpunktsenergie,

D = potentielle Energie der Bindung,

k = Konstante aus Gleichung (6).

Die Konstante k ist für H_2 aus b'' gemäss Gleichung (7) für HBr und Br_2 aus ν und D nach der Formel

$$k = 0.2454 \nu \sqrt{\frac{M}{4D}} \quad (8)$$

berechnet. Von einer direkten Berechnung aus der Anharmonizitätskonstanten wurde in den beiden letzteren Fällen abgesehen, weil b'' für HBr überhaupt nicht und für Br_2 nicht genau genug bekannt ist.

Einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Näherung, die uns die Gleichung (6) liefert, erhält man durch den Vergleich der beiden k -Werte, die man für Wasserstoff einerseits aus Gleichung (7), andererseits aus Gleichung (8) erhält. Der erste ist der (in der Tabelle verzeichnete) Wert von 2.09, der andere beträgt 1.98. Die Abweichung ist so gering, dass sie ausser acht gelassen werden kann. Bei Br_2 würde sich aus Gleichung (7) $k=1.7$ ergeben.

b) Konstruktion der Energieflächen in erster Näherung.

Wir haben zunächst in Fig. 5 das gemäss Gleichung (4''), also unter Vernachlässigung der COULOMBSchen Glieder konstruierte Energiegebirge „Resonanzgebirge“ der Reaktion: $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ in kleinem Massstabe, also über einen grossen Distanzbereich dargestellt. Die Abstände b und c (vgl. die Nebefig. 5a) variieren hier von 0 bis 5 Å, also erheblich über die Wirkungssphäre der Valenzkräfte hinaus. Demnach haben wir es an der rechten und an der oberen Begrenzung der Figur mit praktisch völlig getrennten Gebilden $H + H_2$ bzw. $3H$ zu tun; dagegen ist der für die Umsetzung massgebende Teil auf ein kleines Feld zusammengedrängt, das den Punkt $b=c=1$ Å im Umkreis von 0.5 bis ± 1 Å umgibt. Dieses Feld soll in entsprechender Vergrösserung im nächsten Abschnitt besonders betrachtet werden, für jetzt kommt es uns darauf an, den weiteren Rahmen, in den dieser Teil hineinzudenken ist, zu erörtern.

Da wir den Energieunterschied zwischen Orthowasserstoff und Parawasserstoff wegen seiner Kleinheit ausser acht lassen, unterscheiden

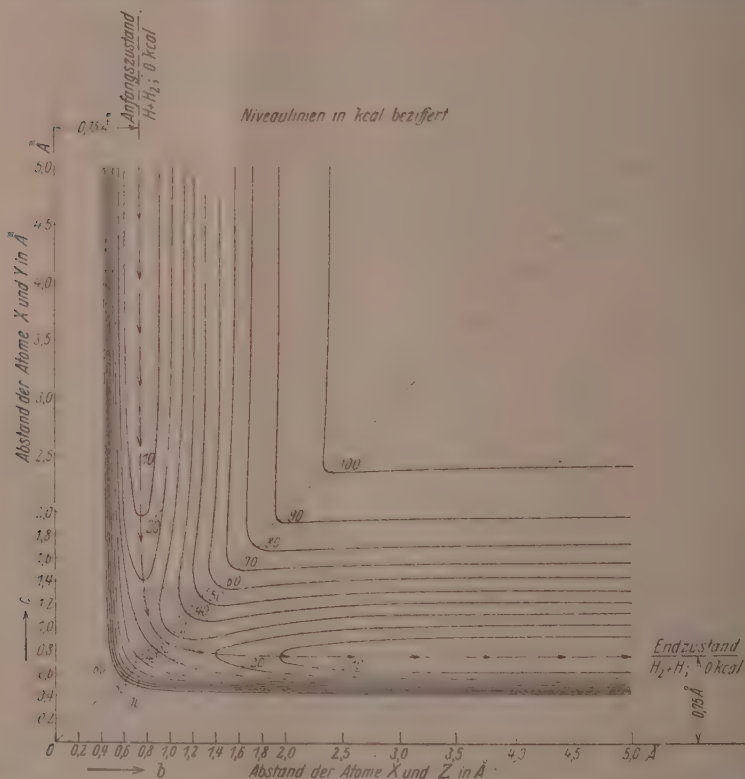


Fig. 5. Resonanzenergie von 3 geradlinig angeordneten H-Atomen als Funktion der Abstände („Resonanzgebirge“).

aus der optischen Energiekurve von H_2 (Fig. 4) unter Vernachlässigung des COULOMBSchen Anteils berechnet.

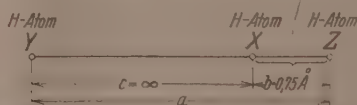


Fig. 5a. Ausgangszustand der in Fig. 5 dargestellten Umsetzung $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$.

det sich der Endzustand in keiner Weise vom Anfangszustand, so dass die Figur zu der strichpunkttierten 45°-Diagonale symmetrisch ist. Es geschieht also lediglich, um die Begriffe zu fixieren, wenn wir den-

jenigen Zustand als Ausgangszustand gewählt haben, in dem c sehr gross und $b = b_0 = 0.75 \text{ \AA}$ der Normalabstand der Atome im Wassermolekül ist, und entsprechenderweise als Endzustand denjenigen, in dem umgekehrt b sehr gross und $c = c_0 = 0.75 \text{ \AA}$ ist. Diese beiden Zustände befinden sich im Grunde der beiden Energietäler, die man in einem Abstände von 0.75 \AA parallel zu den Koordinatenachsen ins Unendliche sich erstrecken sieht. Die Sohle dieser Täler im Unendlichen ist als Nullpunkt der Energie gewählt worden, so dass die Zahlen, die an den im Diagramm eingetragenen Niveaulinien stehen, die Werte der Funktion $|D - W''_{abc}|$ angeben.

Die Aktivierungsenergie ist demnach direkt gleich der Höhenlage des Überganges von dem Ausgangstal in das Endtal. Wir nehmen zunächst in der Folge an (ohne vorerst die dynamischen Möglichkeiten zu prüfen), dass als Reaktionsweg jener Weg zu betrachten ist, der von der Sohle des Ausgangstales als orthogonale Trajektorie der Niveaulinien über die Passhöhe hinüberführt (in Fig. 5 gestrichelt und gefiedert eingezeichnet). Wie man sieht, liegt die höchste Erhebung dieses „Reaktionsweges“ (die Passhöhe) bei $b - c = 0.95 \text{ \AA}$.

Zwischen der „Reaktionslinie“ und den Koordinaten erhebt sich schroff eine Energiewand, die von den Abstossungskräften der Atome herrührt. Auf der anderen Seite, gegen das Mittelfeld zu, steigt die Energie ebenfalls, aber etwas langsamer, an, dem Umstande entsprechend, dass die Arbeit hier gegen die nachgiebigeren Atraktionskräfte geleistet wird. Zwischen diesen beiden Bergwänden ziehen die beiden Täler sich allmählich erhebend nach der Diagonalen hin, auf der sie, einen Sattel bildend, ineinander übergehen.

Das grosse mittlere Plateau ist der Zustand völliger Trennung der 3 Atome; die Energie erreicht hier den Betrag D .

Auf der anderen Seite der „Reaktionslinie“, die einer Zusammendrückung entspricht, müsste die Energie gegen die Koordinaten zu unbegrenzt anwachsen. Hier zeigt sich aber ein Fehler der zugrunde gelegten Näherung, indem der Anstieg nur bis zu etwa 90 % von D geht und dann ein Abfall eintritt. Dieser Abfall wird uns in späteren Beispielen noch ernsthaftere Schwierigkeiten machen. Wir werden stets zu berücksichtigen haben, dass von der Stelle an, wo er sich bemerkbar macht, die Figur ungültig wird, und wir werden uns mit dem Teil der Figur begnügen müssen, der unter Ausschluss dieses Bereichs übrig bleibt.

Zum weiteren Verständnis des provisorisch eingeführten „Reaktionsweges“ sowie auch als Vorbereitung späterer Anwendungen der Figur sei noch folgende Erklärung hinzugefügt. Eine Verschiebung des Bildpunktes parallel zu einer Koordinate ist eine ausschliessliche Änderung von b oder c , sie bedeutet also, dass sich der Abstand zwischen dem Zentralatom und einem der beiden Aussenatome verändert hat, während der andere konstant blieb. Jede Bewegung schief zu den Koordinaten zeigt dagegen eine gleichzeitige Veränderung der Abstände b und c an. Wenn also der Bildpunkt in Fig. 5, aus dem Unendlichen kommend, der „Reaktionslinie“ folgt, so bedeutet das zunächst, solange diese Linie der c -Koordinate parallel läuft, dass ein H -Atom sich einem H_2 -Molekül in Richtung der Molekülachse nähert, ohne auf dieses Molekül einen Einfluss auszuüben. Jedoch von der Stelle an, wo der „Reaktionsweg“ von der geraden Richtung abbiegt, bewirkt seine weitere Heranbringung an das angegriffene Molekül eine Dehnung seines Kernabstands. Während sich diese „Influenzwirkung“¹⁾ bemerkbar zu machen beginnt, setzt auch der Anstieg der Talsohle ein, und unter steigender Krümmung führt der Weg das Hochtal hinan, bis schliesslich, wenn auf der Sattelhöhe die Aktivierungsenergie erklommen ist, die beiden Atomabstände gleich geworden sind. Dieser symmetrische Übergangszustand ist in Fig. 6 dargestellt. Die Abstände $b=c$ betragen dann etwa 0.95 \AA gegen einen Normalabstand von 0.75 \AA im H_2 -Molekül.

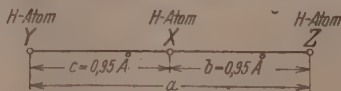


Fig. 6. Der labile Übergangszustand der 3 H -Atome, aus Fig. 5 (bzw. Fig. 7) abgelesen.

Zur Ablesung der Energiehöhe des Übergangssattels ist in Fig. 7 eine vergrösserte Darstellung des Sattelgebiets gegeben: Aus ihr findet man einen Betrag von rund 30 kcal. Man sieht, dass die Berücksichtigung der Wechselwirkung der beiden Aussenatome, die in den Gliedern $1(b+c)$ ihren Ausdruck findet, einen wesentlichen Beitrag zur Aktivierungswärme liefert. Der β -Bestandteil, der bei Vernachlässigung des α -Gliedes die Aktivierungsenergie bestimmen würde, hat (dem Ausdruck $0.13 D$ entsprechend) einen Wert von nur 14 kcal. Bei dieser Vernachlässigung wäre auch der Reaktionsmechanismus ein

¹⁾ F. LONDON, loc. cit., S. 109.

ganz anderer: Es würde sich nämlich für die Diagonale aus Gleichung (4'') bei Vernachlässigung von $l(b+c)$ (wegen $b=c$)

$$W''_{abc} = m(b) = n(c)$$

ergeben; es würde also an Stelle des Sattels ein Loch treten, dessen Sohle auf gleicher Höhe läge wie die Ausgangs- und Endzustände, und durch zwei Barrieren in Höhe des β -Bestandteils von diesen Zuständen abgesperrt wäre. Die Lage dieser Barrieren bzw. ihrer Höhepunkte bestimmt sich, wie bereits oben erwähnt, durch die Beziehung $\beta = \frac{\gamma}{2}$,

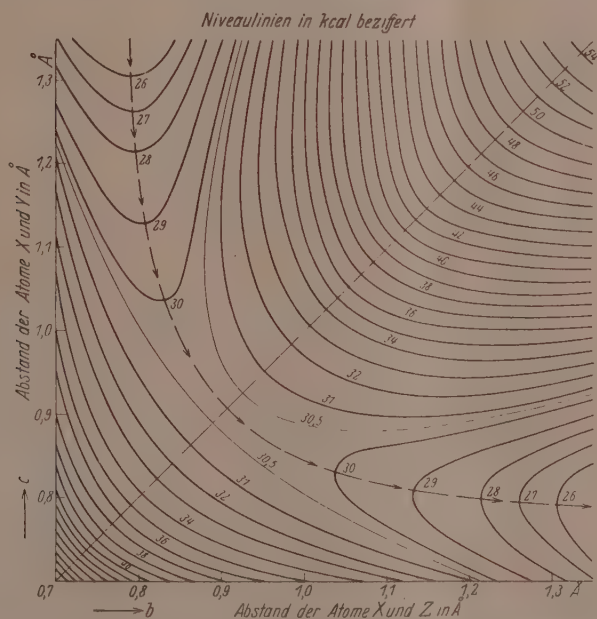


Fig. 7. Sattelgebiet des „Resonanzgebirges“ aus Fig. 5 in vergrößertem Massstab (in Fig. 5 durch Körnung hervorgehoben).

die im vorliegenden Fall erfüllt ist, wenn das herannahende H -Atom sich dem angegriffenen H_2 -Molekül auf die Entfernung von 1.34 Å genähert hat. Wegen der Gleichheit des Ausgangs- und Endzustands würde also je eine Barriere bei $b = 1.34 \text{ Å}$ und bei $c = 1.34 \text{ Å}$ das an Stelle des Sattels befindliche Loch umgrenzen. Berücksichtigt man noch in der Weise, wie später gezeigt wird, den Coulombschen Anteil der Bindungsenergie, so vertieft sich das zwischen den Barrieren ge-

legene Loch um etwa 8 kcal, so dass demnach bei tiefen Temperaturen die Konfiguration H_3 durchaus stabil sein müsste.

Die Fig. 8 ist ein Ausschnitt des Energiegebirges der Reaktion $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ der (ganz wie Fig. 5 und 7) auf Grund von

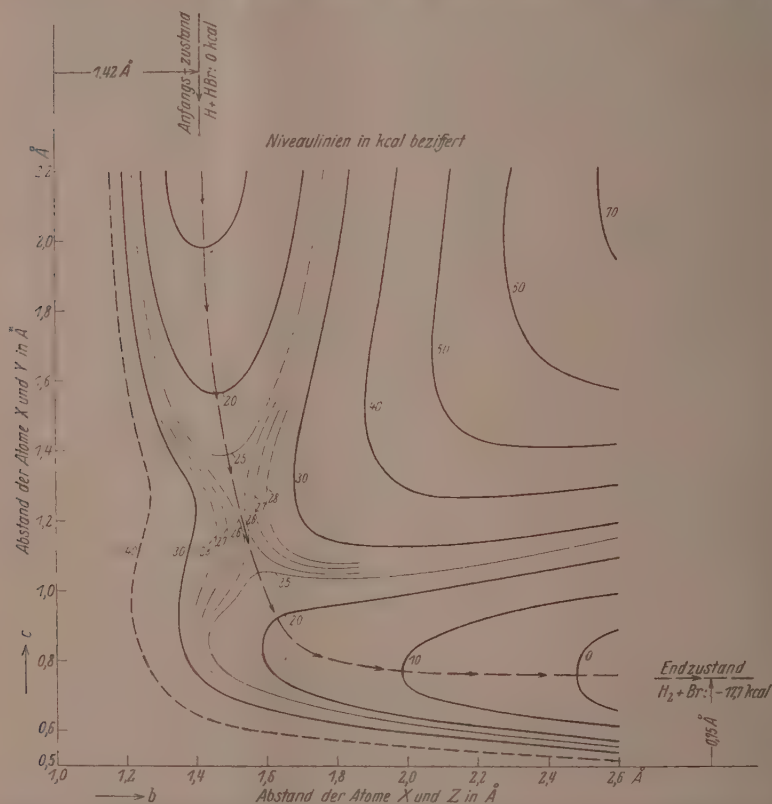


Fig. 8. „Resonanzgebirge“ der Umsetzung $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ (Sattelgebiet) bei geradliniger Atomanordnung,

aus den Energiekurven von H_2 und HBr (Fig. 4) unter Vernachlässigung des COULOMBSchen Anteils berechnet.

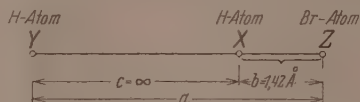


Fig. 8a.

Ausgangszustand der in Fig. 8 dargestellten Umsetzung $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$.

Gleichung 4'' mit Hilfe der in Fig. 4 gezeichneten Kurven berechnet worden ist. Die Bedeutung der Abstände b , c und a ist durch das Schema in der Nebenfig. 8a noch besonders erläutert. Die Niveaulinien sind in Fig. 8 nach der Kompressionsseite zu nur bis zu jener voll ausgezogen, von der an der unreele Energieabfall einsetzt, von dem schon bei Besprechung der Fig. 5 die Rede war; die erste Niveaulinie, bei der sich dieser Abfall bereits auswirkt, ist punktiert eingetragen.

Gegenüber der vorher dargestellten Umsetzung dreier H -Atome haben wir in der Reaktion $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ eine echte chemische Reaktion mit durchaus verschiedenen Ausgangs- und Endzuständen vor uns. Das zeigt sich gleich an der unsymmetrischen Gestalt des Bildes, und des weiteren in dem Niveauunterschied zwischen Ausgangs- und Endzustand, der der Wärmetönung entspricht. Besonders bemerkenswert ist, dass sich das Energietal des Endzustands so weit an die c -Achse heranzieht, dass es mit seinem Ende quer vor die verlängerte Achse des Ausgangstaies zu liegen kommt: Der Sattel, der die beiden Täler trennt, steht dadurch nahezu parallel zu der c -Achse.

Im Verlauf der „Reaktionslinie“ äussert sich das ebenfalls, und zwar darin, dass sie den Aktivierungssattel noch ohne starke Krümmung durchzieht und erst im Tal des Endzustands den entscheidenden Richtungswechsel erfährt. Wir werden später die dynamische Bedeutung dieses Umstandes besprechen. Einstweilen sei nur darauf hingewiesen, dass im aktivierten Übergangszustand, also auf der Sattelhöhe, der Atomabstand des HBr -Moleküls nur wenig gedehnt ist; er beträgt nur etwa 0.1 \AA mehr als der Normalabstand. Die Höhe des Sattels beträgt 26 kcal gegen 11 kcal, die sich gemäss $0.13 D_{HBr}$ für den β -Bestandteil ergeben würden.

In dem dritten Beispiel, das wir behandelt haben, nämlich der Umsetzung $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ ist die Störung durch den nach der Kompressionsseite zu eintretenden unrecellen Energieabfall so gross, dass wir in Fig. 9 nur die Umrisse des Aktivierungsgeländes anzudeuten vermochten. Alle Züge, die am letzten Beispiel vermerkt worden sind, finden sich hier noch ausgeprägter vor. Der Aktivierungssattel liegt in geradliniger Fortsetzung des Ausgangstaies, so dass also das Br_2 -Molekül in der Übergangskonfiguration überhaupt keine Dehnung aufweist. Es hängt dies damit zusammen, dass hier die ganze Energiehöhe des Aktivierungssattels (6 kcal) von dem „ β -Bestandteil“ der Aktivierungswärme ($0.13 D_{Br_2} = 6 \text{ kcal}$) herrührt.

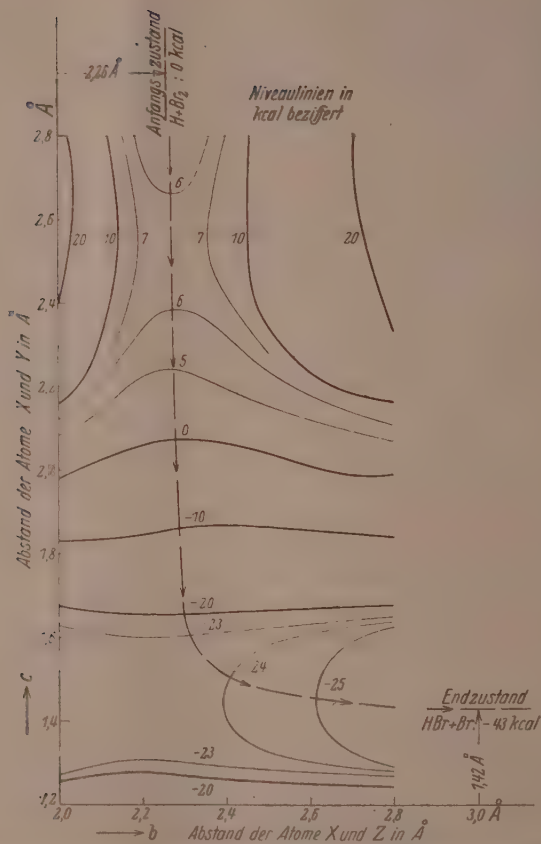


Fig. 9. „Resonanzgebiete“ der Umsetzung $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ (Sattelgebiet) bei geradliniger Atomanordnung, aus den optischen Energiekurven von Br_2 und HBr (Fig. 4) unter Vernachlässigung des COULOMBSchen Anteils berechnet.

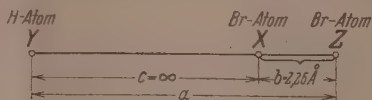


Fig. 9a.

Ausgangszustand der in Fig. 9 dargestellten Umsetzung $H + HBr_2 \rightarrow HBr + Br$.

Beitrag der Nullpunktsenergie zur Aktivierung.

Der Einfluss der Nullpunktsenergie auf den Aktivierungsvorgang lässt sich überblicken, wenn man die Veränderungen im Schwingungscharakter des reagierenden Atomsystems während der chemischen Umsetzung verfolgt. Aus Fig. 5 erkennt man, dass stationäre Schwingungen, vom Ausgangs- und Endzustand abgesehen, nur auf der Höhe des Energiesattels vor sich gehen können. In den Ausgangs- und Endzuständen sind die Nullpunktsenergien

$$\eta_1 = \frac{h\nu_1}{2}, \quad \eta_2 = \frac{h\nu_2}{2} \quad (9)$$

und wenn, wie bei der Umsetzung von 3 H-Atomen, $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, der Endzustand mit dem Anfangszustand übereinstimmt, so ist $\nu_1 = \nu_2$

und $\eta_1 = \eta_2$, und zwar ist diese Nullpunktsenergie $\eta_{H_2} = \frac{h \cdot \nu_{H_2}}{2}$.

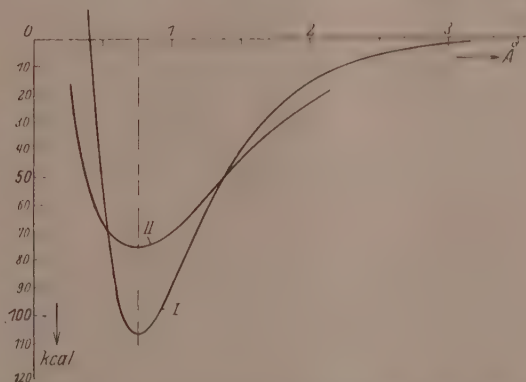


Fig. 10. Zur Abschätzung von Grundfrequenz und Nullpunktsenergie des labilen Übergangszustands dreier H-Atome (Fig. 6) sind gegenübergestellt:

I = potentielle Energie eines normalen H_2 -Moleküls; *II* = potentielle Energie dreier H-Atome in symmetrischer Anordnung (Diagonalschnitt aus Fig. 7).

Die auf der Sattelhöhe vor sich gehende Schwingung ist im Falle der Fig. 5 längs der Diagonale gerichtet; sie entspricht einem symmetrischen Zu- und Abrücken der beiden äusseren Atome gegen das ruhende Zentralatom in Fig. 6. Da die Krümmung des Sattels, in der die Schwingung vor sich geht, viel flacher ist als die Krümmung der Talgründe des Ausgangs- bzw. Endzustands (Fig. 10), so ist die quasielastische Kraft, die die elongierten Aussenatome auf das Zentralatom zutreibt, viel kleiner als jene, die bei Spreizung der Atome eines

H_2 -Moleküls auftritt. Da die bewegten Massen in beiden Fällen dieselben sind, so folgt, dass die Frequenz wesentlich geringer ist als die Frequenz des H_2 -Moleküls. Die Nullpunktsenergie auf der Sattelhöhe $\frac{h\nu^*}{2}$ ist also wesentlich kleiner als ihr Ausgangswert η_{H_2} . Es erfährt also die Gesamtenergie $W_{abc} - \eta$ durch den im Verlauf der Umsetzung eintretenden Abfall von η eine Vergrößerung, zufolge deren der unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie sich ergebende Ausdruck der Aktivierungswärme

$$D| - W^*| - (\eta_0 - \eta^*) \quad (10)$$

(in dem sich D und η_0 auf den Ausgangszustand, W^* und η^* auf den Sattelzustand beziehen) um den gleichen Betrag kleiner ausfällt. Wenn man berücksichtigt, dass der Energiesattel durch Hinzunahme der COULOMBSchen Glieder noch wesentlich flacher wird (siehe Fig. 14), so ergibt sich, dass η^* nur einen kleinen Teil von η betragen kann. Somit ist bei der Berechnung der Aktivierungsenergie der Reaktion $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ nahezu die gesamte Nullpunktsenergie von H_2 im Betrag von 6.2 kcal als Abzug einzuführen. Bei den Reaktionen anderer Moleküle wird sich zwar dieser Abzug ebenfalls einstellen, doch kann er, da die Nullpunktsenergie bei anderen Molekülen als H_2 sehr gering ist, nur wenig ausmachen.

Neuberechnung der Reaktion $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$

auf Grund der theoretisch berechneten Resonanz- und Coulombkurven.

Um einen Begriff davon zu gewinnen, in welcher Weise die Identifizierung der Bindungsenergie mit der Resonanzenergie, die unseren Rechnungen zugrunde liegt, deren Resultate beeinträchtigt, soll in der Folge der eine Fall, in dem die Resonanzenergie und die COULOMBSche Energie einzeln theoretisch ausgerechnet worden sind, einer erneuten Behandlung auf Grund dieser theoretischen Funktionen unterzogen werden. Der Fall, den wir dabei im Auge haben, ist die Umsetzung $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, für dessen Bearbeitung lediglich die funktionellen Abhängigkeiten der Resonanzenergie und der COULOMBSchen Energie vom Atomabstand $H-H$ benötigt werden. Diese Funktionen $f(r)$ und $F(r)$ haben wir gemäss den von SUGIURA¹⁾ nach der Theorie von HEITLER und LONDON²⁾ entwickelten Gleichungen ausgerechnet und in Fig. 11

¹⁾ SUGIURA, Z. Physik 45, 484, 1927.

²⁾ HEITLER und LONDON, Z. Physik 44, 455, 1927.

eingetragen¹⁾. Ferner ist zunächst in Analogie zu Fig. 7 der bei Weglassung der COULOMBSCHEN Glieder verbleibende Resonanzbestandteil

$$W_r = 1/2 [f(b+c)^2 + f(b)^2 + f(c)^2 - f(b+c) \cdot f(c) - f(b+c) \cdot f(b) - f(b) \cdot f(c)] \quad (11)$$

für die Umgebung des Aktivierungssattels in Fig. 12 räumlich dargestellt. Man sieht, dass die Gestalt des Energiegeländes etwas abweichend von Fig. 7 herauskommt, indem an Stelle des Sattels ein etwas eingedrücktes Hochplateau erscheint, das von dem Ausgangs-

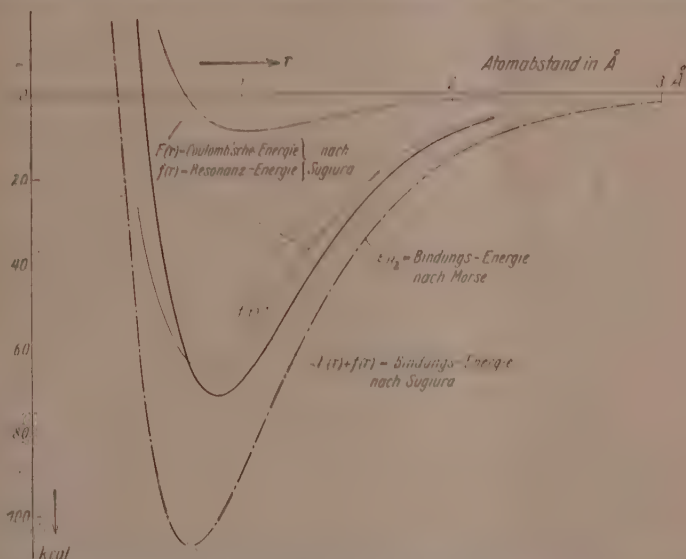


Fig. 11. Coulombsche Energie $[F(r)]$, Resonanzenergie $[f(r)]$ und gesamte Bindungsenergie von H_2 , auf Grund der HETTLER-LONDONschen Theorie nach SUGIURA berechnet;

zum Vergleich ist die optisch nach MORSE ermittelte Bindungsenergie (ϵ_{H_2}) eingetragen.

und Endtal durch zwei sich vom Hochplateau sanft abhebende Sättel getrennt ist. Dieses Hochplateau kann es aber in Wirklichkeit schwerlich geben, denn unter Hinzunahme der COULOMBSCHEN Glieder würde an seiner Stelle ein Energieloch entstehen, das tief genug wäre, um zur Bildung von stabilen H_3 -Molekülen Anlass zu geben. Wir wollen diesen Punkt jedoch nicht eingehender erörtern, weil dazu die zu-

¹⁾ In der SUGIURAschen Bezeichnung ist $F(r) = \frac{E_1}{1+\varphi}$, $f(r) = \frac{E_2}{1+\varphi}$.

grunde gelegten Funktionen doch zu grobe Näherungen sind. Wie weit sie von der Wirklichkeit abweichen, erkennt man am deutlichsten aus einem Vergleich der Summenkurve $F(r) + f(r)$, die ja die gesamte potentielle Energie darzustellen hätte, mit der empirisch ermittelten Kurve ε_{H_2} .

Eher wollen wir uns noch (in der Näherung, die wir im nächsten Abschnitt ausführen) auf die Funktion $F(r)$ stützen, deren absoluter

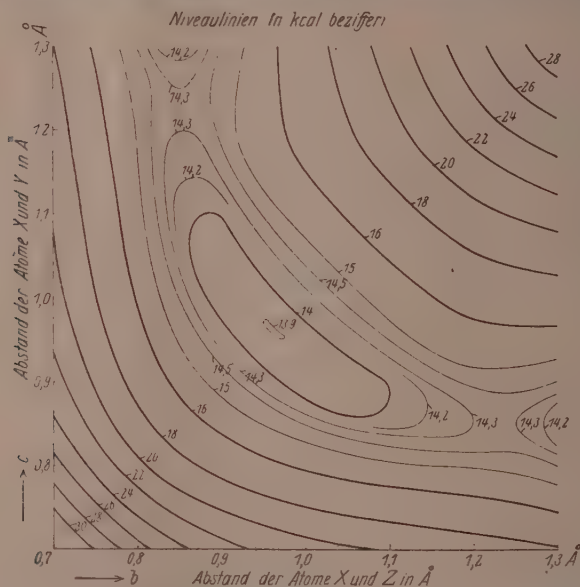


Fig. 12. „Theoretisches Resonanzgebirge“ von 3 geradlinig angeordneten H-Atomen (Sattelgebiet), aus $f(r)$ (Fig. 11) berechnet.

Betrag so klein ist, dass ihre Ungenauigkeit nur in geringerem Mass ins Gewicht fällt. Der COULOMBSche Bestandteil

$$W_c = F(b+c) + F(b) + F(c) \quad (12)$$

ist für die Umgebung des Aktivierungssattels des Resonanzgebirges in Fig. 13 dargestellt. Die COULOMBSche Fläche hat entsprechend dem additiven Charakter dieses Potentials und dem (in bezug auf die Aktivierungsenergie) negativen Vorzeichen die Gestalt einer trichterförmigen Grube. Als Nullage ist ebenso wie in Fig. 5 und 7 das Niveau des Ausgangs- und des Endzustands gewählt.

Folgerichtigerweise hätten wir nun als nächsten Schritt diese COULOMBSche Potentialgrube der Fig. 13 auf das Resonanzgebirge der Fig. 12 zu superponieren und aus beiden zusammen die schliessliche Form des Energiegeländes der Reaktion $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ zu konstruieren. Wir unterlassen jedoch die Ausführung dieser Operation, da — wie bereits vorhin angedeutet wurde — das Ergebnis wegen der

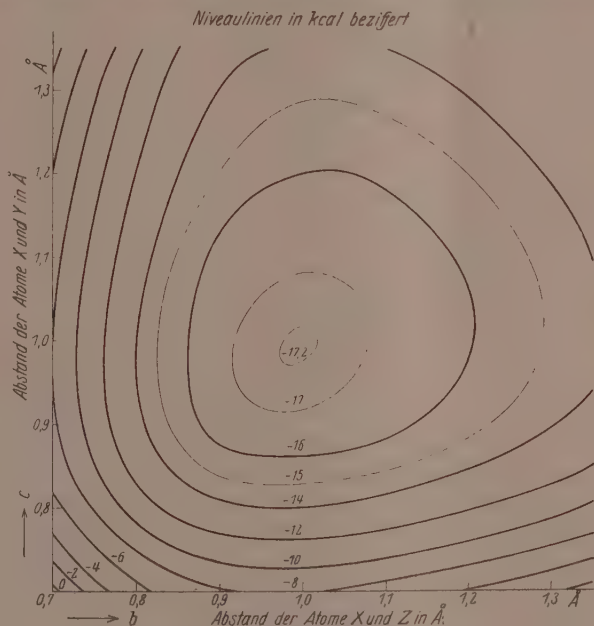


Fig. 13. COULOMBSche Energie von 3 geradlinig angeordneten H-Atomen als Funktion der Abstände („COULOMBSche Grube“), aus $F(r)$ (Fig. 11) berechnet.

gehäuften Ungenauigkeiten, die mit den eingeführten Näherungen ein-
gehen, einer Erörterung nicht wert erscheint. Besser scheint uns das
im nachfolgenden Abschnitt befolgte halbempirische Verfahren zu sein,
welches in einer Kombination der optisch bestimmten Bindungs-
energiekurve mit der theoretisch abgeleiteten COULOMBSchen Funktion
besteht.

Halbempirisches Verfahren zur schliesslichen Berechnung der Reaktion



Wir nehmen also hier an, dass sich die Bindungsenergie, wie von HEITLER und LONDON vorausgesetzt, aus zwei Energiearten zusammensetzt, derart, dass sich die Einzelbeträge der einen Art einfach superponieren, während die der anderen Art nach dem für die Resonanzglieder geltenden Kompositionsmechanismus zusammenwirken. Wir nehmen ferner an, dass der superpositionsfähige Teil durch die in Fig. 11 gezeigte Funktion $F(r)$ auf etwa 10 oder 20 % genau ausgedrückt ist. Es fragt sich, auf welche Weise dann die Mitbetrachtung dieser Funktion als Teil der Bindungsenergie das Bild modifiziert, das wir in Fig. 5 und 7 dadurch erhalten haben, dass wir dort in vorläufiger Weise die Bindungsenergie in ihrer Gesamtheit nach dem für die Resonanzenergie geltenden Kompositionsgesetz behandelt haben.

Als erster Schritt zur Korrektur jenes Bildes ist der Resonanzberg zu berichtigen, über den dann zur Gewinnung des schliesslichen Ergebnisses die in Fig. 13 dargestellte COULOMBSche Grube zu superponieren sein wird. Folgerichtigerweise müsste hierzu die Differenz

$$\varepsilon_{H_2} - F(r)$$

gebildet und diese Funktion in die Gleichung (4'') eingesetzt werden. Es schien uns aber nicht lohnend, diese unbeträchtliche Korrektur auf einem so mühsamen Wege zu erreichen, um so weniger, da das ganze Verfahren doch recht unsicher ist. Wir haben daher der Verminderung von ε_{H_2} durch den COULOMBSchen Anteil durch einen Abzug Rechnung getragen, der entsprechend dem Verhalten der massgebenden Kurven (Fig. 11) in der Gegend des Aktivierungssattels seinen Höchstwert hat und nach dem Ausgangs- und Endtal zu abklingt. In der Gegend des Aktivierungssattels beträgt der Abzug nahezu konstant 8 %, in den unendlich fernen Punkten der Talsohlen ist der Abzug 1 kcal.

Auf das Resonanzgebirge wirkt sich eine solche Korrektur in dem Sinne aus, dass in der Gegend des Aktivierungssattels in dem uns interessierenden Bereich an Stelle von $|D| - |W''_{abc}|$ die Grösse $|D| - W''_{abc} \cdot 0.92 - 1$ tritt. Es geht nämlich die Verminderung der Resonanzenergien, wie man aus Gleichung (4'') erkennt, in den Ausdruck für die Austauschenergie des Atomsystems linear ein; ausserdem ist noch von sämtlichen Werten 1 cal abzuziehen, um (dem Betrag der COULOMBSchen Energie in den unendlich fernen Punkten der Talsohle Rechnung tragend) den Nullpunkt zu korrigieren.

Der zweite Schritt zur Berücksichtigung der COULOMBSchen Energiebestandteile besteht in der Superposition der COULOMBSchen Grube (Fig. 13) über das so reduzierte Resonanzgebirge. Das Ergebnis ist aus Fig. 14 ersichtlich. Man erkennt, dass der ursprüngliche Sattel stark abgeflacht ist und an seiner Stelle sogar eine schwache Eindellung in Form eines Hochplateaus entstanden ist. Die Höhe des Aktivierungsplateaus beträgt demnach rund 19 kcal. Die Aktivie-

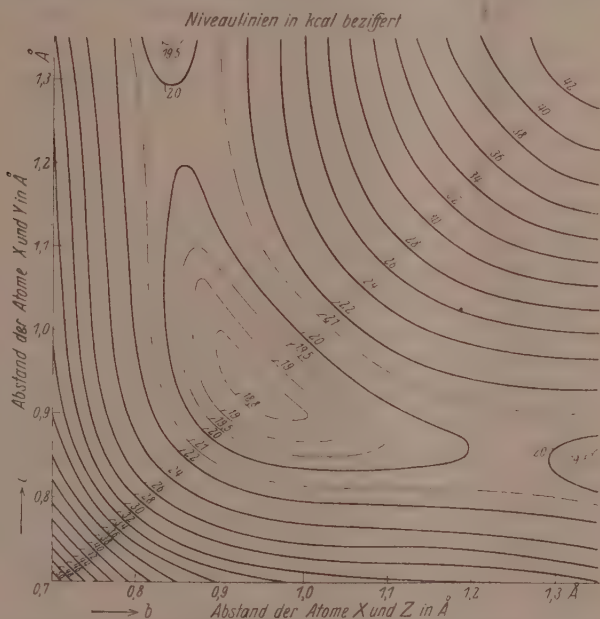


Fig. 14. Bindungsenergie von 3 geradlinig angeordneten H-Atomen als Funktion der Abstände,

durch Superposition der „COULOMBSchen Grube“ (Fig. 13) über das halbempirisch berechnete („reduzierte“) Resonanzgebirge ermittelt.

rungsenergie ergibt sich aus diesem Betrage nach Korrektur im Hinblick auf die Nullpunktsenergie. Der hierdurch bedingte Abzug dürfte nahezu von der Grösse der ganzen Nullpunktsenergie sein (siehe Fig. 10), wonach sich die Aktivierungswärme zu rund 13 kcal ergibt. Nach den Versuchen von A. FARKAS¹⁾ liegt der tatsächliche Wert zwischen 4 und 11 kcal.

¹⁾ A. FARKAS, Z. physikal. Ch. (B) 10, 419. 1930.

Die Erörterung der beiden anderen Reaktionsbeispiele



deren „Resonanzgebirge“ wir berechnet haben (Fig. 8 und 9), lässt sich vorerst über diesen ersten Schritt hinaus nur in ganz groben Zügen weiterführen: Nehmen wir an, dass die Tiefe der COULOMBSchen Grube etwa die gleiche ist wie bei den 3 *H*-Atomen, so bleibt im ersten Beispiel nach Abzug der Nullpunktsenergie eine Aktivierungswärme von rund 10 kcal übrig, im zweiten Beispiel verschwindet die Aktivierungswärme gänzlich.

Genaue Messungen über die Geschwindigkeit der fraglichen Umsetzung liegen nicht vor. Man weiss aber aus Untersuchungen von BONHOEFFER¹⁾, dass atomarer Wasserstoff sowohl auf *HBr* als auch auf *Br*₂ selbst bei geringen Drucken heftig einwirkt. Da jedoch diese Reaktion vielleicht an der Wand vor sich geht, so sei noch darauf hingewiesen, dass M. BODENSTEIN²⁾ aus seinen Messungen der *BrH*-Bildungsgeschwindigkeit den Schluss zieht, dass die beiden Reaktionen *H + HBr* → *H*₂ + *Br* und *H + Br*₂ → *HBr* + *Br* die gleiche Aktivierungswärme haben, und dass andererseits aus der Hemmung der induzierten (Chlorknallgasreaktion durch *Br*₂³⁾ folgt, dass die letztere Reaktion nur eine sehr geringe Aktivierungswärme haben kann. Man weiss auch, dass die analogen Reaktionen, in denen Chlor an Stelle von Brom steht, ebenfalls eine geringe Trägheit haben.

Die Beispiele lassen also in verschiedenen Variationen erkennen, dass die adiabatische Auffassung, das allgemeine Merkmal der Reaktionen freier Atome, nämlich ihre verhältnismässig geringe Aktivierungswärme, richtig wiedergibt.

Dynamik der Umsetzung.

Indem wir im vorangehenden die Höhe des Energiesattels stets als den Betrag der Aktivierungswärme angesprochen haben, hat unsere Betrachtung überall die stillschweigende Voraussetzung in sich geschlossen, dass es möglich ist, die Reaktionspartner durch Zufügung einer Energiemenge im Betrag des Energiesattels zur Reaktion zu bringen. Diese Voraussetzung mag zwar ohne weiteres einleuchtend scheinen, wir halten es jedoch der Mühe wert, ihre Zulässigkeit ausdrücklich zu prüfen. Dazu müssen wir die Bewegungsvorgänge unter-

¹⁾ BONHOEFFER, Z. physikal. Ch. **119**, 385. 1926. ²⁾ M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **121**, 127. 1926. ³⁾ ST. V. BOGDANDY und M. POLANYI, Z. Elektrochem. **33**, 554. 1927.

suchen, die sich während der Umsetzung abspielen und werden dabei Gelegenheit haben, auch darüber etwas zu erfahren, in welcher Form (Translation oder Schwingung) die Aktivierungsenergie geliefert werden muss, um die Reaktion einzuleiten¹⁾.

Zur Vereinfachung wollen wir zuerst annehmen, dass das mittlere Atom während der Umsetzung unbewegt bleibt, z. B. dadurch, dass seine Masse die der beiden äusseren Atome bei weitem überwiegt. Dann lauten die Bewegungsgleichungen (wenn noch zur weiteren Vereinfachung die Massen m_2 und m_3 der beiden Aussenatome zu $m_2 = m_3 = m$ angenommen werden):

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} &= m \frac{d^2 b}{dt^2} \\ -\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} &= m \frac{d^2 c}{dt^2} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Diese Gleichungen lassen sich an Hand unserer räumlichen Darstellung des Potentials als Funktion von b und c sehr anschaulich deuten: Sie beschreiben die Bewegung einer Kugel von der Masse m , die unter Wirkung der Schwerkraft über das Potentialgebirge dahinrollt. Von der Bewegung der Kugel sind dabei allerdings nur die Horizontalkomponenten zu berücksichtigen. Auch ist noch zu beachten, dass die Horizontalkomponenten der Kräfte, die auf eine an einem Abhang rollende Kugel wirken, nicht einfach den Beträgen der Steigungen $\frac{\partial \varepsilon}{\partial b}$ und $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}$ des Ortes, an dem sich die Kugel befindet, proportional sind. Vielmehr sind diese Komponenten gleich

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \cdot \cos^2 \alpha \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \cos^2 \alpha',$$

wenn α und α' die Neigungswinkel des betreffenden Ortes bedeuten, d. h. wenn

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \quad \operatorname{tg} \alpha' = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c}.$$

Der Einfluss der Faktoren $\cos^2 \alpha$ und $\cos^2 \alpha'$ kann jedoch beliebig

¹⁾ Die oben in die Figuren als „Reaktionsweg“ eingezeichnete Bahn der steilsten Gefälle wäre die wirkliche Reaktionslinie für den Fall, dass das mittlere Atom festgehalten wird und die beiden Aussenatome so verschoben werden, dass die Umsetzung ohne Aufwand und ohne Entstehung von kinetischer Energie abläuft. Übrigens darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Anwendung der Bewegungsgleichungen der Mechanik stets nur als Näherung gelten darf, die nur bei verhältnismässig kleinen Wellenlängen (also grossen Impulsen) zulässig ist.

weitgehend ausgeschaltet werden, indem man durch Wahl eines grossen Energiemassstabes α und α' überall klein hält.

Da es unter den chemischen Umsetzungen, deren Potentialfelder wir oben berechnet haben, keine gibt, bei der die Masse des Mittelatoms so stark überwiegt, dass man die vereinfachten Bewegungsgleichungen (13) anzuwenden berechtigt wäre, wir aber nicht darauf verzichten möchten, diese leicht übersehbaren Beziehungen zu erläutern, um auf diese Weise die Behandlung der etwas umständlicheren allgemeinen Lösung vorzubereiten, so wollen wir zunächst jene Umsetzungen unter Zuhilfenahme der Fiktion beschreiben, dass das **mittlere Atom festgehalten wird**.

Was lehrt uns demnach das Bild der rollenden Kugel für die zu Beginn dieses Abschnitts gestellten Fragen? Zunächst folgendes: Wenn die Kugel auf den Höhepunkt des Sattels gesetzt wird, so genügt jeder noch so geringe Stoss, um sie ins Tal abrollen zu lassen; die kinetische Energie, mit der sie an der Talsohle anlangt, ist (unter Vernachlässigung des kleinen Energiebetrages, der vom Stoss herrührt) gleich der Höhe des Sattels: Daraus folgt, dass man die umgekehrte Bewegung — von der Talsohle über den Sattel hinweg — einleiten kann, indem man der Kugel eine kinetische Energie von diesem Betrag erteilt, also dass die Aktivierungsenergie, die das Atomsystem aus dem Ausgangszustand in den Endzustand zu überführen vermag, tatsächlich der Höhe des **Energiesattels** gleicht.

Auch die Entscheidung über die Art der Bewegungsenergie (ob Translation oder Schwingung), die man zur Aktivierung benutzen kann, ergibt sich durch das Bild der von der Sattelhöhe abrollenden Kugel: Das Verhältnis, in dem die Energie der im Tal angelangten Kugel sich in ein Rollen längs der Talsohle (Translation) und in ein Pendeln quer zur Talachse (Schwingung) umsetzt, gibt auch das Verhältnis an, in dem die Aktivierungsenergie auf Translations- und Schwingungsenergie des Ausgangszustands zu verteilen ist, damit sie den Ablauf der Reaktion bewirkt.

In welche Bewegungsform die Kugel beim Abrollen von der Sattelhöhe vorwiegend übergeht, das hängt von der Form des Potentialgebirges ab: Von einem Sattel der Art, wie in Fig. 5 dargestellt, rollt die Kugel mit nahezu geradlinigem Auslauf zum Tal hinunter, weil die Fallhöhe bis zu dem Punkte, wo die Wendung der Bahn sich der Hauptsache nach bereits vollzogen hat, nur gering ist. Dagegen ist diese Fallhöhe gross, wenn, wie in Fig. 8, die Linie des

steilsten Gefälles den Sattel nahezu parallel zu der einen Koordinate überquert und sodann ein grosser Teil der gesamten Fallhöhe in derselben Richtung durchlaufen wird. Es setzt sich nämlich die ganze Beschleunigung, die die abrollende Bildkugel in dieser Richtung fallend ansammelt, am Ende in Schwingungsenergie um. Die charakteristischen Unterschiede der Energiegelände von Fig. 5 und 8, die hier zum Ausdruck kommen, haben wir bereits eingehend erörtert und dabei auch festgestellt, dass sie davon herrühren, dass im ersten Falle eine erhebliche „ α -Aktivierungswärme“ mitwirkt, im letzteren Falle dagegen vorwiegend „ β -Aktivierungswärme“ vorhanden ist.

Wir wollen nun noch untersuchen, ob und inwiefern diese Verknüpfungen des Potentialfeldes mit der Aktivierungswärme bei Berücksichtigung der bisher vernachlässigten Bewegungen des Mittel-

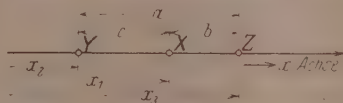


Fig. 15.

atoms zu berichtigen sind¹⁾. In Fig. 15 sind hierzu nochmals die Atome Y, X, Z in der geradlinigen Anordnung aufgezeichnet, in der die Umsetzung vor sich gehen soll. Nehmen wir die Gerade, auf der sie sich befinden, als x -Achse an und bezeichnen wir die den Atomen Y, X, Z entsprechenden Werte durch die Indices 2, 1, 3, so lauten die Bewegungsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} \\ m_3 \frac{d^2 x_3}{dt^2} &= - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_3} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Um diese Gleichungen in Beziehung zu unseren Potentialfeldern zu setzen, haben wir überall an Stelle der x_1, x_2, x_3 die Variablen b und c einzuführen. Wir schreiben also

$$\left. \begin{aligned} x_1 - x_2 &= c \\ x_3 - x_1 &= b \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

¹⁾ Die nachfolgend mitgeteilte Lösung dieses Problems stammt von Herrn E. WIGNER, der uns auch sonst im Laufe der ganzen Arbeit seine wertvolle Unterstützung gewährt hat.

und führen ein

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_3} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial b'} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

so dass die Bewegungsgleichungen die Form erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x_1}{dt^2} - \frac{d^2 x_2}{dt^2} = \frac{d^2 c}{dt^2} &= -\frac{1}{m_1} \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right) + \frac{1}{m_2} \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right) \\ \frac{d^2 c}{dt^2} &= +\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \frac{1}{m_1} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right), \end{aligned} \quad (17a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x_3}{dt^2} - \frac{d^2 x_1}{dt^2} = \frac{d^2 b}{dt^2} &= -\frac{1}{m_3} \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} + \frac{1}{m_1} \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right) \\ \frac{d^2 b}{dt^2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3} \right) + \frac{1}{m_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c}, \end{aligned} \quad (17b)$$

in denen wiederum, wie in (13), lediglich von b und c abhängige Variablen vorkommen.

Auch diese Gleichungen lassen sich daher bei entsprechend ausgeführter Darstellung von ε als Funktion von b und c an der rollenden

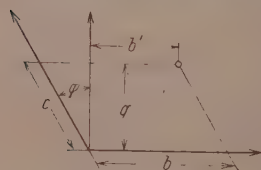


Fig. 16.

Bewegung einer Kugel veranschaulichen. Hierzu hat man ein schiefes Koordinatensystem mit ungleichem Massstab einzuführen, in dem die Bewegungsgleichungen einer Kugel sich folgendermassen ergeben. Es sei gemäss Fig. 16 der Winkel zwischen den schiefen b - und c -Koordinaten $\frac{\pi}{2} + \varphi$,

das Verhältnis der Massstäbe auf den beiden Koordinaten sei f . Dann gilt, wenn q und b' die aus der Figur ersichtliche Bedeutung haben, und die Kugel die Masse m hat

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 q}{dt^2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial q} \frac{1}{m} \\ \frac{d^2 b'}{dt^2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial b'} \frac{1}{m} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 c}{dt^2} &= \frac{f}{\cos \varphi} \frac{d^2 q}{dt^2} \\ \frac{d^2 b}{dt^2} &= \frac{d^2 b'}{dt^2} + \operatorname{tg} \varphi \frac{d^2 q}{dt^2} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial q} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \operatorname{tg} \varphi + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \frac{f}{\cos \varphi} \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial b'} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

und durch Einsetzen von (19) und (20) in (18)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 c}{dt^2} &= - \frac{1}{m} \frac{f}{\cos \varphi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \operatorname{tg} \varphi + \frac{f}{\cos \varphi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right) \\ \frac{d^2 b}{dt^2} &= - \frac{1}{m} \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} - \frac{1}{m} \operatorname{tg} \varphi \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \operatorname{tg} \varphi + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \frac{f}{\cos \varphi} \right) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 c}{dt^2} &= - \frac{1}{m} f \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\cos \varphi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} - \frac{1}{m} \frac{f^2}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \\ \frac{d^2 b}{dt^2} &= - \frac{1}{m} (1 + \operatorname{tg}^2 \varphi) \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} - \frac{1}{m} f \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\cos \varphi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Durch Vergleich der Koeffizienten der partiellen Derivierten von ε auf der rechten Seite dieser Gleichungen mit den entsprechenden Koeffizienten in den Gleichungen (17a) und (17b) ergibt sich

$$- \frac{1}{m} f \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\cos \varphi} = \frac{1}{m_1}, \quad (23)$$

$$\frac{1}{m} \frac{f^2}{\cos^2 \varphi} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad (23a)$$

$$\frac{1}{m} (1 + \operatorname{tg}^2 \varphi) = \frac{1}{m \cdot \cos^2 \varphi} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3}, \quad (23b)$$

$$- f \frac{1}{m} \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\cos \varphi} = \frac{1}{m_1} \quad (23)$$

und hieraus:

$$f = \sqrt{\frac{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3}}} = \sqrt{\frac{m_3 m_1 + m_2}{m_2 m_1 + m_3}} \quad (24)$$

$$\sin \varphi = f \frac{\frac{1}{m_1}}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} = \frac{m_2}{m_2 + m_1} \sqrt{\frac{m_3 m_1 + m_2}{m_2 m_1 + m_3}}$$

$$\sin \varphi = \frac{\sqrt{m_2 m_3}}{\sqrt{(m_1 + m_2)(m_1 + m_3)}}. \quad (25)$$

Demnach kann man die Abbildung der Bewegungen des Atomsystems durch das Modell der rollenden Kugel im allgemeinen so durchführen, dass man bei der Ausführung der räumlichen Darstellung ein schiefwinkliges Koordinatensystem mit ungleichen Massstäben zugrunde legt, in dem der Winkel φ und das Massstabverhältnis f gemäss den Gleichungen (24) und (25) festgesetzt werden. Als Beispiel für eine so ausgeführte Potentialdarstellung haben wir in Fig. 17 die Energieverhältnisse der Umsetzung $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ nun nochmals

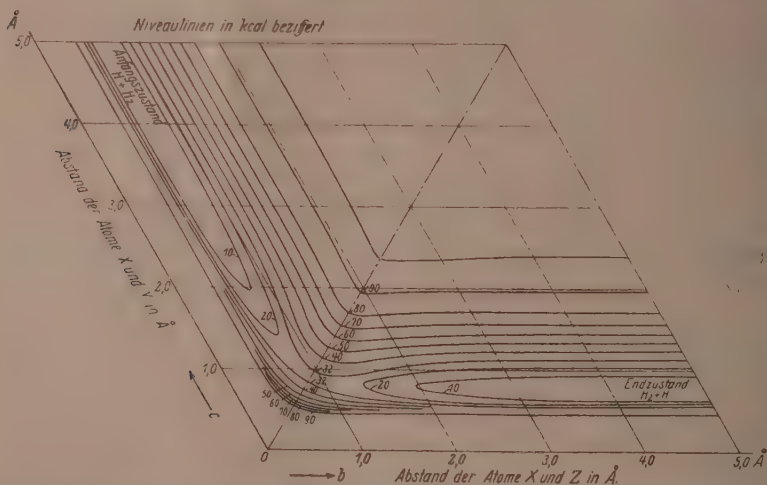


Fig. 17. Aktivierungsgebirge der Umsetzung dreier geradlinig angeordneter H -Atome, zur Veranschaulichung der Dynamik der Reaktion in schiefwinkligen Koordinaten so dargestellt, dass an der Bewegung einer frei rollenden Bildkugel die Bewegungen der 3 Atome abgelesen werden können.

(Als Aktivierungsgebirge ist näherungsweise das „Resonanzgebirge“ aus Fig. 7 angenommen worden.)

nach der neuen Vorschrift abgebildet. Wegen $m_1 = m_2 = m_3$ ist hier $f = 1$ und $\varphi = 30^\circ$. Das Vorzeichen der in Gleichung (25) stehenden Quadratwurzel ist dabei positiv gewählt, so dass der Koordinatenwinkel 120° beträgt.

An Hand dieses Beispiels können wir nunmehr auch gleich die allgemeinen Beziehungen zwischen Potentialgebirge und Aktivierungswärme erkennen: Als erstes ist sofort zu sehen, dass die Übereinstimmung der Sattelhöhe mit der Aktivierungswärme auch im allgemeinen Falle zu Recht besteht; denn es bleibt die Tatsache, dass die auf die

Sattelhöhe gesetzte Bildkugel durch den kleinsten Stoss zu Tal rollt, auch bei der schiefwinkligen Darstellung stets erhalten.

Was aber die Verteilung der Aktivierungswärme auf Translation und Schwingung anbelangt, so kann diese bei Berücksichtigung der Bewegung des mittleren Atoms wesentlich anders herauskommen; und zwar liegt die Korrektur stets in einer Vergrößerung des Translationsanteils: Sehr leicht erkennt man dies, wenn man, wie wir es bei der Berechnung der Fig. 17 getan haben, für $\sin \varphi$ das positive Vorzeichen wählt, so dass der Koordinatenwinkel grösser als 90° wird. Ein Blick auf ein in solcher Verzerrung aufgetragenes Aktivierungsgebirge, wie es die Fig. 17 zeigt, lehrt ohne weiteres, dass die Schwingungsenergie, die beim Hinüberrollen der Bildkugel aus dem Anfangstal in das Endtal entsteht durch die Abstumpfung des Koordinatenwinkels abgenommen hat. Die Umstände, durch die φ grösser wird, erhöhen also den auf die Translation entfallenden Anteil der Aktivierungsenergie. Der Wert von φ hängt gemäss (25) lediglich vom Verhältnis der Massen ab und ist um so kleiner, je schwerer das mittlere Atom ist und umgekehrt um so grösser, je leichter dieses ist. Es lohnt sich vielleicht, folgende Grenzfälle zusammenzustellen:

$$m_1 = m_2 = m_3 \quad \varphi = 30^\circ \quad (I)$$

$$m_1 \gg m_2 = m_3 \quad \varphi = 0^\circ \quad (II)$$

$$\left. \begin{aligned} m_1 &\ll m_2 = m_3 \\ \text{z. B. } m_1 &= \frac{1}{100} m_2 = \frac{1}{100} m_3 \quad \varphi = 82^\circ \end{aligned} \right\} \quad (III)$$

$$\left. \begin{aligned} m_1 &= m_2 \gg m_3 \\ \text{z. B. } m_1 &= m_2 = \frac{1}{100} m_3 \quad \varphi = 9^\circ \end{aligned} \right\} \quad (IV)$$

$$m_1 = m_2 \ll m_3 \quad \varphi = 45^\circ. \quad (V)$$

Die Feststellung der Energieart, in der die Aktivierungswärme geliefert werden muss, um die Reaktion einzuleiten, wird wohl bei einzelnen photochemischen Reaktionen, insbesondere den photochemisch sensibilisierten Reaktionen und den chemischen Umsetzungen angeregter Atome möglich sein. Die Angaben über die bisher bekannten Reaktionen dieser Art reichen aber nicht aus, um den Versuch eines Vergleichs mit der Theorie lohnend erscheinen zu lassen.

Erwähnt sei jedoch, dass die hohe Lichtausbeute der Chemilumineszenz, die bei manchen Atomreaktionen auftritt, vom Stand-

punkt der Theorie verständlich erscheint. Die Chemilumineszenz beweist, dass bei diesen Reaktionen, wie z. B.



oder



ein sehr grosser Teil der freiwerdenden Energie in Form von Schwingungsenergie des $NaCl$ übergeht. Das ist ein Verhalten, das wir an Hand der in Fig. 8 und 9 behandelten Beispiele als ein Kennzeichen (exothermer) Reaktionen mit kleiner α -Aktivierungsenergie kennen gelernt haben. Es steht also im Einklang mit der Theorie, dass sich dieses Verhalten (durch die Chemilumineszenz) bisher bei allen solchen exothermen Atomreaktionen bemerkbar gemacht hat, bei denen eine Reaktionsträgheit überhaupt fehlt.

Zusammenfassung.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die LONDONsche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit adiabatischer Umsetzungen für den einfachsten Fall der Umsetzung dreier Atome



in der geradlinigen Konfiguration zu untersuchen. Dabei hat sich gezeigt, dass das Bild der Umsetzung von einem bisher noch nicht in Betracht gezogenen Glied, nämlich von der Austauschenergie zwischen den beiden Aussenatomen (Y und Z) in entscheidender Weise im Sinne einer noch stärkeren Ausprägung des Absättigungs- und Aktivierungsmechanismus der Valenzkräfte beeinflusst wird. Der Weg unserer Untersuchung war der folgende:

1. Zuerst wurde die Bindungsenergie (potentielle Energie), die aus den Bandenspektren entnommen wurde, vorläufig in ihrer Gesamtheit als Resonanzenergie betrachtet und hieraus die potentielle Energie des Atomsystems als Funktion der Atomabstände ermittelt und räumlich aufgetragen („Resonanzgebirge“). Dabei ergibt sich die Bedeutung der Wechselwirkung der beiden Aussenatome für den Energieinhalt und für die Konfiguration des Übergangszustands; sie erhöht seinen Energieinhalt (α -Bestandteil der Aktivierungswärme) und bewirkt eine Dehnung des angegriffenen Moleküls. Dieses Glied ist eigentlich entscheidend dafür, dass die Konfiguration des Übergangszustands (H_3) nicht stabil ist.

2. Weiter wurde versucht, dem COULOMBSchen Bestandteil der Bindungsenergie Rechnung zu tragen. Auf Grund der HEITLER-

LONDONSchen Theorie und der Rechnung von SUGIURA wurde diese Funktion für das Atompaar H_2 dargestellt und hieraus für die Umsetzung dreier H -Atome das COULOMBSche (Glieder der Bindungsenergie als Funktion der Atomabstände („COULOMBSche Grube“) berechnet. Dann wurde das „Resonanzgebirge“ entsprechend der rechnerisch gefundenen Verteilung der Bindungsenergie auf Austausch- und COULOMB-Glieder reduziert und über das so korrigierte Resonanzgebirge die berechnete „COULOMBSche Grube“ superponiert.

3. Um aus der so gewonnenen räumlichen Darstellung der potentiellen Energie („Potentialgebirge“) die Aktivierungswärme abzuleiten, hat man noch den Unterschied der Nullpunktsenergie im Anfangs- und im Übergangszustand zu berücksichtigen. Aus der Gestalt des Potentialgebirges ergibt sich, dass die quasielastische Kraft der Bindung und damit die Nullpunktsenergie im Übergangszustand nur einen Bruchteil von der des Anfangszustands betragen kann, so dass die letztere fast vollständig zur Aktivierung mitverwendet werden kann. Der so gefundene Zahlenwert der Aktivierungswärme (13 kcal) stimmt mit dem von A. FARKAS für die Umsetzung



gemessenen Wert von 4 bis 11 kcal innerhalb der Unsicherheiten der angewandten Näherungen überein. Auch die Erörterung anderer Reaktionen, die nicht so eingehend gestaltet werden konnte, bestätigt es, dass die adiabatische Auffassung das besonders grosse Reaktionsvermögen freier Atome zu erklären vermag.

4. Die Dynamik der Umsetzung lässt sich (mit der Annäherung, in der sich die Bewegungsgleichungen anwenden lassen) durch die Bewegung eines Bildpunktes im Felde des als Funktion der Atomabstände aufgetragenen Potentials veranschaulichen. Dabei ergibt sich, dass die Identifizierung der Sattelhöhe des Energiegeländes mit der Aktivierungswärme berechtigt ist. Ausserdem lassen sich Schlüsse ziehen auf die Art der Energie (ob Schwingung oder Translation), in der die Aktivierungsenergie geliefert werden muss.

Über die Dipolmomente von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Halogenderivaten.

Von

Adolf Parts.

(Eingegangen am 2. 3. 31.)

Die Dipolmomente von primären und sekundären Propylhaloiden, primären und tertiären Amylhaloiden werden aus den Dielektrizitätskonstanten (DK) der verdünnten benzolischen Lösungen bestimmt und mit früher gefundenen Dipolmomenten von Butylhaloiden verglichen.

In einer früheren Arbeit von mir¹⁾ wurden die Dipolmomente von Butylhaloiden mitgeteilt. Sie waren aus DK-Messungen der verdünnten benzolischen Lösungen bestimmt. Unter der Annahme gleicher Atompolarisation für isomere Verbindungen fand ich die Momente der sekundären Haloidderivate grösser als die der primären. Die Momente der tertiären Verbindungen erwiesen sich grösser als die der sekundären. Da, wie gesagt, die genannte Regelmässigkeit bei Butylhaloiden gefunden wurde, schien es wünschenswert nachzuprüfen, ob die tertiären und sekundären Haloidderivate anderer Kohlenwasserstoffe dasselbe Verhalten zeigen. Zu dem Zwecke bestimmte ich die Dipolmomente der Propyl- und Isopropylhaloide und Isoamyl- und Tertiäramylhaloide.

Für die Messungen benutzte ich die in früheren Arbeiten²⁾ beschriebene Apparatur. Als Lösungsmittel diente Benzol.

Die Berechnung der Polarisation des gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung geschah dabei nach einer von der üblichen abweichenden Methode. Gewöhnlich werden die Polarisationen des gelösten Stoffes nach einer für Mischungen gültigen Gleichung berechnet und graphisch in Abhängigkeit vom Molenbruchgehalt oder der Konzentration der Lösung dargestellt. Die den Punkten entsprechende Kurve wird auf Molenbruchgehalt Null extrapoliert. Nach HEDESTRAND³⁾ werden die experimentell gemessenen DK sowie die Dichten der Lösungen graphisch oder analytisch in Abhängigkeit vom Molenbruchgehalt dargestellt, und aus der Steigung der Kurven bei unend-

¹⁾ A. PARTS, Z. physikal. Ch. (B) 7, 327. 1930. ²⁾ A. PARTS, Z. physikal. Ch. (B) 4, 227. 1929. (B) 10, 264. 1930. ³⁾ G. HEDESTRAND, Z. physikal. Ch. (B) 2, 428. 1929.

licher Verdünnung die Polarisation dafür berechnet. Nach WEISSBERGER und SÄNGEWALD¹⁾ wird die Polarisation der Lösung ebenso in Abhängigkeit vom Molenbruchgehalt graphisch aufgetragen und die Tangente der Kurve für unendliche Verdünnung gezeichnet. Daraus folgt dann die Polarisation des gelösten Stoffes.

Um das Willkürliche der graphischen Methoden auszuschalten und die variable Genauigkeit der bei verschiedenen Konzentrationen bestimmten Polarisationen des gelösten Stoffes zu berücksichtigen, sind bei mir die Berechnungen analytisch durchgeführt. Die Polarisation, die sich nach der Gleichung

$$P_{\text{Stoff}} = \frac{P_{\text{Lsg}} - P_{\text{Lsgmittel}}(1 - m)}{m}$$

berechnete (m = Molenbruchgehalt der Lösung), nahm ich bis zum Molenbruchgehalt 0.03 als linear von demselben abhängig an. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnete ich die Gleichung der den experimentellen Ergebnissen angepassten Geraden. Das konzentrationsunabhängige Glied der Gleichung gibt die Molarpolarisation des Stoffes bei unendlicher Verdünnung. Da der Zähler des erwähnten Bruches praktisch immer mit der gleichen Genauigkeit bestimmt wird, ist die Genauigkeit der gefundenen Polarisation umgekehrt proportional dem Molenbruchgehalt der benutzten Lösung. Deshalb wurden bei der Berechnung der Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration die vier bei Molenbruchgehalten von etwa 0.010, 0.015, 0.020 und 0.030 gefundenen Polarisationen mit „Gewichten“ 1, 2, 2 und 3 (um Brüche zu vermeiden) in Rechnung gestellt. Dadurch glaube ich, das Willkürliche graphischer Berechnungen vermieden zu haben.

Präparate.

Benzol. Das Mercksche Benzol „pro analysi“ wurde zur Trocknung mit Phosphorpentoxyd unter Rückflusskühlung gekocht. Die DK des Benzols bei 20.0° C wurde zu 2.2820 angenommen und die DK der Lösungen in bezug auf die des Benzols bestimmt. Die Dichte bestimmte ich für jede benutzte Fraktion und in Abhängigkeit davon variierte die Polarisation des Benzols von Fraktion zu Fraktion.

1-Haloid- und 2-Haloidpropane. Sie wurden nach bekannten Methoden bereitet, mit Sodalösung und Wasser mehrmals gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und bei gewöhnlichem Druck mit der WIDMERschen Kolonne fraktioniert. Die Verbindungen siedeten bei den in der Literatur angegebenen Temperaturen.

¹⁾ A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Physikal. Z. 30, 792. 1929.

Der zwischen höchstens 0.2° übergehende Anteil wurde benutzt. Im Falle des Verdachts der Uneinheitlichkeit des Präparats benutzte ich zwei Fraktionen, ohne jemals Unterschiede in ihren Eigenschaften wahrzunehmen.

Isoamylhaloide. Sie sind aus Gärungsamylalkohol bereitet und sind deshalb Mischungen von zwei Isomeren: von 4-Haloid-2-methylbutan und 1-Haloid-2-methylbutan. Da in beiden Isomeren die Haloidatome an ein primäres Kohlenstoffatom gebunden sind und das Dipolmoment von der Länge der Kohlenstoffkette nicht abzuhängen scheint, stört der genannte Umstand bei der Untersuchung nicht. Ihre Reinigung geschah wie die der Propylhaloide. Das Jodid destillierte ich im Vakuum.

Tertiäramylhaloide. Sie bereitete ich aus sorgfältig gereinigtem tertiären Amylalkohol nach NORRIS¹⁾ und MICHAEL²⁾. Sie wurden ebenso sorgfältig gereinigt und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert.

Allylbromid erhielt ich aus dem hiesigen Organischen Laboratorium durch das liebenswürdige Zuvorkommen des Herrn Assistenten mag. PÖLLUMAN. Es war sehr rein, wurde aber jedenfalls noch gewaschen, getrocknet und fraktioniert.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die erste Spalte zeigt dabei den Molenbruchgehalt der Lösung an dem Stoff, die zweite das Molargewicht der Lösung, die dritte die Dichte der Lösung, die vierte die DK, die fünfte die Polarisierung der Lösung, die sechste die daraus gefundene Polarisierung für den gelösten Stoff und die siebente die nach der beschriebenen Methode berechneten Werte der Polarisierung.

Die Temperatur betrug 20.0°C .

Tabelle 1.

M.B.	M.G.	d_{4}^{20}	DK	P_{12}	P_2 gef.	P_2 ber.
1-Chlorpropan.						
0.0000	78.05	0.8782	2.2820	26.609	—	100.5
0.0116	78.05	0.8782	2.3411	27.458	99.57	99.48
0.0155	78.06	0.8783	2.3611	27.737	99.23	99.16
0.0205	78.06	0.8784	2.3864	28.087	98.59	98.69
0.0306	78.06	0.8785	2.4379	28.791	97.84	97.84
0.0497	78.07	0.8787	2.5360	30.086	96.52	—
0.0817	78.09	0.8792	2.7031	32.162	94.55	—
2-Chlorpropan.						
0.0000	78.05	0.8782	2.2820	26.609	—	109.3
0.0105	78.05	0.8781	2.3124	27.479	108.5	108.1
0.0160	78.06	0.8780	2.3724	27.906	107.5	107.4
0.0206	78.06	0.8780	2.3980	28.261	106.7	106.9
0.0289	78.06	0.8779	2.4448	28.903	105.9	105.9
0.0503	78.07	0.8777	2.5669	30.519	104.3	—
0.0844	78.09	0.8774	2.7642	32.958	101.8	—

¹⁾ F. J. NORRIS, M. WATT und R. THOMAS, J. Am. chem. Soc. 38, 1071. 1916.

²⁾ A. MICHAEL und F. ZEIDLER, Lieb. Ann. 385, 227. 1911.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

M.B.	M.G.	d_4^{20}	DK	P_{12}	P_2 gef.	P_2 ber.
Isoamylchlorid.						
0.0000	78.05	0.8788	2.2820	26.590	—	108.4
0.0114	78.38	0.8787	2.3378	27.508	107.1	106.9
0.0164	78.52	0.8787	2.3616	27.895	106.2	106.3
0.0194	78.60	0.8786	2.3760	28.131	106.0	105.9
0.0304	78.92	0.8785	2.4272	28.959	104.5	104.5
0.0511	79.51	0.8782	2.5230	30.485	102.8	—
0.0821	80.39	0.8778	2.6740	32.800	102.2	—
Tert. Amylchlorid.						
0.0000	78.05	0.8788	2.2820	26.590	—	127.4
0.0107	78.36	0.8786	2.3486	27.657	126.3	126.3
0.0155	78.49	0.8785	2.3783	28.126	125.7	125.8
0.0195	78.61	0.8784	2.4025	28.509	125.0	125.4
0.0305	78.92	0.8782	2.4714	29.573	124.4	124.3
0.0503	79.47	0.8778	2.5960	31.439	123.0	—
0.0812	80.36	0.8772	2.7903	34.239	120.8	—
1-Brompropan.						
0.0000	78.05	0.8782	2.2820	26.609	—	103.5
0.0103	78.51	0.8831	2.3359	27.392	102.7	102.6
0.0152	78.73	0.8855	2.3619	27.761	102.4	102.2
0.0199	78.94	0.8877	2.3860	28.102	101.7	101.8
0.0304	79.42	0.8927	2.4412	28.868	101.0	100.9
0.0504	80.31	0.9022	2.5472	30.290	99.66	—
0.0812	81.70	0.9171	2.7110	32.354	97.36	—
2-Brompropan.						
0.0000	78.05	0.8782	2.2820	26.609	—	116.0
0.0115	78.57	0.8834	2.3513	27.620	114.5	114.5
0.0163	78.78	0.8856	2.3798	28.031	113.9	113.9
0.0198	78.94	0.8872	2.4014	28.329	113.5	113.5
0.0316	79.47	0.8927	2.4723	29.305	111.9	111.9
0.0487	80.24	0.9004	2.5756	30.686	110.3	—
0.0814	81.71	0.9153	2.7776	33.215	108.0	—
Isoamylbromid.						
0.0000	78.05	0.8788	2.2820	26.590	—	111.6
0.0109	78.84	0.8839	2.3374	27.504	110.4	110.6
0.0152	79.16	0.8859	2.3591	27.859	110.1	110.1
0.0207	79.56	0.8883	2.3865	28.309	109.6	109.6
0.0304	80.27	0.8926	2.4340	29.083	108.6	108.6
0.0506	81.74	0.9015	2.5358	30.701	107.8	—
Tert. Amylbromid.						
0.0000	78.05	0.8790	2.2820	26.584	—	140.1
0.0126	78.97	0.8845	2.3697	27.985	137.8	138.2
0.0181	79.37	0.8869	2.4083	28.591	137.5	137.3
0.0246	79.85	0.8898	2.4531	29.285	136.4	136.4
0.0311	80.32	0.8926	2.4980	29.967	135.4	135.4
0.0496	81.67	0.9006	2.6270	31.888	133.5	—
0.0785	83.78	0.9130	2.8220	34.672	129.6	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

M.B.	M.G.	d_4^{20}	DK	P_{12}	P_2 gef.	P_2 ber.
Allylbromid.						
0.0000	78.05	0.8790	2.2820	26.584	—	91.22
0.0105	78.50	0.8844	2.3292	27.253	90.29	90.19
0.0158	78.73	0.8871	2.3524	27.580	89.62	89.68
0.0208	78.94	0.8897	2.3749	27.886	89.18	89.18
0.0312	79.39	0.8949	2.4202	28.504	88.14	88.14
0.0522	80.29	0.9056	2.5142	29.739	87.03	—
0.0826	81.59	0.9212	2.6510	31.442	85.45	—
1-Jodpropan.						
0.0000	78.05	0.8788	2.2820	26.590	—	101.6
0.00973	78.95	0.8879	2.3297	27.309	100.4	100.4
0.0148	79.41	0.8926	2.3540	27.666	99.33	99.73
0.0207	79.95	0.8981	2.3822	28.080	98.55	98.94
0.0311	80.91	0.9078	2.4324	28.802	97.72	97.62
0.0505	82.69	0.9258	2.5255	30.115	96.39	—
0.0816	85.55	0.9547	2.6748	32.103	94.15	—
2-Jodpropan.						
0.0000	78.05	0.8782	2.2820	26.609	—	112.5
0.0106	79.02	0.8879	2.3418	27.506	111.3	111.3
0.0167	79.59	0.8935	2.3763	28.013	110.7	110.7
0.0214	80.02	0.8978	2.4029	28.396	110.1	110.2
0.0304	80.84	0.9061	2.4534	29.119	109.2	109.2
0.0506	82.70	0.9243	2.5679	30.712	107.7	—
0.0740	84.85	0.9454	2.7004	32.468	105.8	—
Isoamyljodid.						
0.0000	78.05	0.8788	2.2820	26.590	—	109.1
0.0111	79.38	0.8891	2.3344	27.487	107.4	107.5
0.0159	79.96	0.8933	2.3567	27.872	107.2	106.8
0.0214	80.62	0.8982	2.3802	28.282	105.7	106.0
0.0317	81.85	0.9075	2.4261	29.061	104.5	104.5
0.0529	84.40	0.9259	2.5217	30.676	103.8	—
0.0856	88.32	0.9538	2.6667	33.071	102.3	—
Tert. Amyljodid.						
0.0000	78.05	0.8790	2.2820	26.584	—	138.5
0.0100	79.17	0.8878	2.3513	27.694	137.6	137.9
0.0161	79.98	0.8932	2.3913	28.371	137.6	137.6
0.0214	80.62	0.8980	2.4283	28.955	137.4	137.3
0.0313	81.81	0.9067	2.4968	30.031	136.7	136.7

Gleichzeitig mit der DK der Lösungen bestimmte ich auch ihre Molarrefraktionen für die Na_D -Linie; sie waren gleich den auf Grund der Atomrefraktionen berechneten. Nimmt man die Atompolarisationen als Null und die Elektronenpolarisationen gleich den Molarrefraktionen für die Na_D -Linie an, wie im Falle der Butylhaloide, so

Tabelle 2.

	P_{gesamt}	$P_{\text{Elektr.}}$	$P_{\text{Atom-Dipol}}$	$\mu \cdot 10^{18}$
1-Chlorpropan	100.5	20.9	79.6	1.94
2-Chlorpropan	109.3	20.9	88.4	2.04
Isoamylchlorid	108.4	30.2	78.2	1.92
Tert. Amylchlorid	127.4	30.2	97.2	2.14
1-Brompropan	103.5	23.8	79.7	1.94
2-Brompropan	116.0	23.8	92.2	2.09
Isoamylbromid	111.6	33.1	78.5	1.93
Tert. Amylbromid	140.1	33.1	107.0	2.25
Allylbromid	91.2	23.4	67.8	1.79
1-Jodpropan	101.6	28.9	72.7	1.85
2-Jodpropan	112.5	28.9	83.6	1.99
Isoamyljodid	109.1	38.1	71.0	1.83
Tert. Amyljodid	138.5	38.1	100.4	2.18

berechnen sich für Verbindungen die in der Tabelle 2 bezeichneten Dipolmomente.

Aus den experimentellen Ergebnissen kann man mit aller Bestimmtheit schliessen, dass auch im Falle der Propan- und Pentanderivate von den primären, sekundären und tertiären Verbindungen die tertiären das höchste Moment bedingen, ihnen folgen die sekundären und schliesslich die primären. Greifen wir z. B. die primären Chlorverbindungen heraus, so betragen ihre Momente der Reihe nach — 1-Chlorpropan, 1-Chlorbutan, Isobutylchlorid, Isoamylchlorid — 1.94, 1.97, 1.97, $1.92 \cdot 10^{-18}$, bei sekundären Chlorverbindungen — 2-Chlorpropan und 2-Chlorbutan — sind sie entsprechend 2.04 und $2.09 \cdot 10^{-18}$, und bei tertiären — tert. Butylchlorid und tert. Amylchlorid — 2.15 bzw. $2.14 \cdot 10^{-18}$. Die Bromide und Jodide folgen genau derselben Regel.

Von den von mir gemessenen Verbindungen sind im Gaszustande von MAHANTI¹⁾ die 1-Haloidpropane, von SEN GUPTA²⁾ 1-Chlor- und 1-Brompropan, von HÖJENDAHL³⁾ 1-Chlor-, 1-Brom- und 2-Chlorpropan und von SÄNGER⁴⁾ sehr eingehend 1-Chlorpropan in bezug auf das Dipolmoment untersucht. Ausserdem haben SMYTH und ROGERS⁵⁾ von den früher veröffentlichten Butylhaloiden ihrerseits die Dipolmomente von 1-Halogenbutane in Heptanlösung gemessen.

¹⁾ P. C. MAHANTI, Physikal. Z. 31, 546. 1930. ²⁾ D. SEN GUPTA, Nature 125, 600. 1930. ³⁾ K. HÖJENDAHL, Physikal. Z. 30, 391. 1929. ⁴⁾ R. SÄNGER, Physikal. Z. 32, 21. 1931. ⁵⁾ C. P. SMYTH und H. E. ROGERS, J. Am. chem. Soc. 52, 2227. 1930.

SÄNGER¹⁾ hat ausdrücklich darauf hingewiesen, dass für eine exakte Berechnung der Dipolmomente aus der DK von Gasen oder Dämpfen eine genaue Bestimmung der Dichte des Gases bzw. Dampfes unerlässlich ist. Da diese Forderung an den Messungen von MAHANTI, SEN GUPTA und HÖJENDAHL nicht erfüllt ist, können möglicherweise die von ihnen bestimmten Dipolmomente mit Fehlern behaftet sein, und sind deshalb für einen Vergleich auszuschliessen.

Die erwähnten Messungen von SÄNGER, SMYTH und ROGERS sind bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden. Demzufolge sind die Dipolpolarisationen und die Dipolmomente der Verbindungen ohne zusätzliche Annahmen über die Elektronen- und Atompolarisationen. Das Dipolmoment von 1-Chlorpropan ist so zu $2.04 \cdot 10^{-18}$ bestimmt worden. Der Wert ist grösser als der von mir zu $1.94 \cdot 10^{-18}$ bestimmte. Wenn man gleichzeitig beachtet, dass in meinem dem Dipolmoment zugrunde gelegten Wert der Dipolpolarisation noch die Atompolarisation enthalten ist, die für die genannte Verbindung von SÄNGER zu etwa 5 bestimmt ist, folgt für sie $1.88 \cdot 10^{-18}$. Der Unterschied zwischen den beiden Werten ist somit bedeutend grösser, als auf Grund von Versuchsfehlern zu erwarten ist.

Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SMYTH und ROGERS ist dagegen sehr gut. Wenn ich für die Atompolarisationen der 1-Haloidbutane der Reihe nach die von den genannten Forschern bestimmten Werte 13.6, 19.3 und 21.9 bei der Berechnung der Dipolmomente annehme, so betragen die Dipolmomente für 1-Chlor-, 1-Brom- und 1-Jodbutan der Reihe nach aus meinen Messungen 1.82 , 1.75 und $1.62 \cdot 10^{-18}$ gegenüber denen von SMYTH und ROGERS von 1.88 , 1.81 und $1.59 \cdot 10^{-18}$. Da SMYTH und ROGERS die Atompolarisationen als nicht besonders genau bezeichnen, kann die Übereinstimmung noch besser sein.

Man sieht also, dass die Momente sich nicht unbeträchtlich ändern können, wenn man die Atompolarisationen betrachtet. Da es aber nicht auf die absoluten, sondern auf die relativen Werte der Momente ankommt, ist die genannte Ungenauigkeit belanglos, besonders wenn man annimmt, dass isomere Verbindungen keinen grossen Unterschied in den Atompolarisationen zeigen.

Nach EUCKEN und MEYER²⁾ kann jeder Bindung ein bestimmtes, praktisch unveränderliches Moment zugeordnet werden. Das Moment

¹⁾ R. SÄNGER, Physikal. Z. 31, 306. 1930.

²⁾ A. EUCKEN und L. MEYER,

Physikal. Z. 30, 397. 1929.

eines Moleküls berechnet sich durch vektorielle Addition der einzelnen Momente. Wenn die so gefundenen Werte von den gemessenen ausserhalb der Fehlergrenzen abweichen, so kann das bedingt sein: 1. durch die von den Substituenten bedingte Veränderlichkeit der Valenzrichtungen, 2. durch Induktionswirkungen und 3. durch Veränderlichkeit des Bindungsmoments in Abhängigkeit von anderen, an demselben Atom angreifenden Substituenten. Es ist zu verzeichnen, dass die dritte Möglichkeit bisher zu wenig beachtet worden ist. Und doch wird schon in der erwähnten Arbeit von EUCKEN und MEYER für die Bindung Wasserstoff—aliphatischer Kohlenstoff das Moment $0.4 \cdot 10^{-18}$ angenommen, während die entsprechende Bindung Wasserstoff—aromatischer Kohlenstoff das Moment Null haben soll.

Alle drei Möglichkeiten der Erklärung dürften der Wirklichkeit entsprechen und müssten somit beachtet werden. Röntgenanalytische Untersuchungen von DEBYE¹⁾ scheinen die Valenzrichtungsveränderlichkeit direkt zu messen gestatten. Unsere allgemeinen Vorstellungen über das Wesen der Valenz stehen damit in keinem Widerspruch.

Dass in gewissen Fällen bei vektorieller Addition der Einzelmomente zur Berechnung des Gesamtmoments die Induktionswirkungen eine ausschlaggebende Rolle spielen können, haben kürzlich SMALLWOOD und HERZFELD²⁾ bewiesen.

Dass das Bindungsmoment von anderen an demselben Atom angreifenden Substituenten abhängen kann, gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch Betrachtung der Trennungswärmen und RAMAN-Frequenzen. Dass die auf die einzelnen Bindungen entfallenden Trennungswärmen davon abhängen, wie die betreffenden Atome weiter gebunden sind, dürfen wir als experimentell erwiesen betrachten³⁾. Ebenso zeigt die Untersuchung der RAMAN-Frequenzen, dass die Valenzstärke einer Bindung davon abhängt, wie die übrigen Valenzen der Atome abgesättigt sind⁴⁾.

Die Abhängigkeit des Dipolmoments einer Bindung — in vorliegendem Falle einer Kohlenstoff-Halogenbindung — von anderen Substituenten kann man durch verschiedene Polarisierbarkeit der Substituenten erklären. Als einfachster Fall sei die Veränderung des

1) P. DEBYE, Z. Elektrochem. **36**, 612. 1930. 2) H. M. SMALLWOOD und K. F. HERZFELD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1919. 1930. 3) A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 880. 1930. 4) A. SMEKAL, Z. Elektrochem. **36**, 618. 1930.

Moments von Methylchlorid gegen Äthylchlorid zu betrachten. Die Wasserstoffatome werden positiv Kohlenstoff gegenüber angenommen und das Chlor (die Halogene im allgemeinen) als negativ. Die Elektronen werden also zu dem Chloratom hinübergezogen und das Resultat ist ein Dipolmolekül. Wird im Methylchlorid eine Wasserstoff-Kohlenstoffbindung durch Methyl-Kohlenstoffbindung ersetzt, so kann das Chloratom von beiden Wasserstoffatomen sowie vom Kohlenstoff der Methylgruppe die Elektronen zu sich hinüberziehen. Ob das Äthylchlorid ein kleineres oder grösseres Moment als Methylchlorid besitzt, wird davon abhängen, ob der Wasserstoff oder der Kohlenstoff der Methylgruppe seine Elektronen leichter dem Chloratom überlässt, oder mit anderen Worten, polarisierbar ist. Da nach SÄNGER¹⁾ das Äthylchlorid das Moment $2.02 \cdot 10^{-18}$ und Methylchlorid $1.86 \cdot 10^{-18}$ hat, kann man annehmen, dass der Kohlenstoff der Methylgruppe leichter als Wasserstoff polarisierbar ist. [Dass durch alleinige Betrachtung der Induktionswirkungen Methylchlorid gegen Äthylchlorid ein grösseres Moment haben soll, hat STUART²⁾ gezeigt.] Dass der Ersatz des Wasserstoffs durch die Äthylgruppe sich in der Grösse des Dipolmoments ebenso ausdrückt wie die der Methylgruppe, sieht man nach SÄNGER aus den Dipolmomenten des Methyl-, Äthyl- und Propylchlorids.

Auf Grund dieser Annahme muss man schliessen, dass der Übergang von 1-Haloidpropan zu 2-Haloidpropan oder von den primären Verbindungen zu isomeren sekundären in der Erhöhung des Moments sich ausdrücken muss. Es wird ja dabei ein Wasserstoffatom des halogenbindenden Kohlenstoffatoms durch den Kohlenstoff der Methylgruppe ersetzt. Meine Messungen zeigen damit eine vollständige Übereinstimmung. Da bei tertiären Verbindungen ein weiteres Wasserstoffatom durch Kohlenstoffatom ersetzt wird, muss auch bei ihnen eine Zunahme des Dipolmoments gegen sekundäre Verbindungen bemerkbar sein, wie es auch tatsächlich der Fall ist.

Man kann noch weiter gehen und den Unterschied in den Momenten von Propylhaloiden und Allylhaloiden, wie er im vorliegenden Falle an 1-Brompropan und Allylbromid gefunden wurde, sich ebenso erklären. Aus Strukturformeln $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ und $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ sieht man, dass im Allylchlorid am zweiten Kohlenstoffatom nur ein

¹⁾ R. SÄNGER, Physikal. Z. **32**, 21. 1931.
80. 1930.

²⁾ H. A. STUART, Physikal. Z. **31**,

Wasserstoffatom gegenüber zweien bei 1-Brompropan steht. Da dadurch das Kohlenstoffatom unter dem Einfluss des Bromatoms weniger polarisierbar geworden ist, muss Allylbromid ein kleineres Moment als 1-Brompropan besitzen. Man kann die Betrachtungen auf andere aliphatische ungesättigte Halogenderivate ausdehnen. Ob sie mit den Tatsachen im Einklang sind, sollen die in Angriff genommenen Untersuchungen zeigen.

Den Unterschied in Dipolmomenten von 1- und 2-Naphthalin-Halogenderivaten, die in einer früheren Arbeit von mir¹⁾ experimentell festgestellt wurden, kann man ebenso erklären. In 1-Verbindungen ist das das Halogenatom bindende Kohlenstoffatom mit nur einem, ein Wasserstoffatom tragendem Kohlenstoffatom in Verbindung, während es in 2-Verbindung zwei solche Kohlenstoffatome gibt. Die 1-Verbindungen sollen dadurch ein kleineres Moment haben, was sich auch wirklich so verhielt. Die im Kern substituierten aromatischen Monohalogenverbindungen sollten allgemein kleinere Momente als die aliphatischen besitzen, da die Kohlenstoffatome der aromatischen Verbindungen weniger Wasserstoffatome tragen und auch weniger polarisierbar sein sollten. Bei Benzol- und Naphthalinverbindungen ist das auch der Fall.

Eine Ausnahme hiervon bildet das von WILLIAMS²⁾ gemessene Cyclohexanchlorid- und -bromid. Ihre Momente betragen je $2.3 \cdot 10^{-18}$. Da man in Cyclohexan nur sekundäre Kohlenstoffatome vorfindet, wäre ein Dipolmoment von der Grösse des sekundären Haloidderivats — also etwa $2.05 \cdot 10^{-18}$ — zu erwarten.

Durch die obigen Ausführungen soll gezeigt werden, dass man in einigen einfacheren Fällen die Veränderlichkeit der Dipolmomente qualitativ nur durch die Veränderlichkeit des Bindungsmoments in Abhängigkeit von anderen an demselben Atom angreifenden Substituenten erklären kann. Damit sollen nicht die anderen Erklärungen prinzipiell in Abrede gestellt werden.

Zusammenfassung.

1. An Propan- und Pentanhaloidderivaten wurde gezeigt, dass, ebenso wie bei Butanderivaten, von den tertiären, sekundären und primären Verbindungen die tertiären das höchste, die sekundären ein kleineres und die primären das kleinste Dipolmoment besitzen.

¹⁾ A. PARTS, Z. physikal. Ch. (B) 10, 264. 1930.
Am. chem. Soc. 52, 1831. 1930.

²⁾ J. W. WILLIAMS, J.

2. Allylbromid besitzt ein um $0.15 \cdot 10^{-18}$ kleineres Moment als Propylchlorid.

3. Durch Veränderlichkeit der Dipolmomente der Kohlenstoff-Halogenbindungen in Abhängigkeit von anderen, am Kohlenstoffatom angreifenden Substituenten wird die in vorliegender sowie in früheren Arbeiten gefundene Regelmässigkeit erklärt.

4. Es wird eine Methode für die Berechnung der Polarisierung des gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung vorgeschlagen, die gestattet, die Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen zu berücksichtigen.

Die vorliegenden Messungen sind in dem Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Tartu ausgeführt worden. Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. PARIS, bin ich für sein Entgegenkommen und Interesse an der Arbeit zu tiefstem Dank verpflichtet.

Tartu, Laboratorium f. physikal. Chemie d. Universität.

Die Dipolmomente von Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid.

Von

Adolf Parts.

(Eingegangen am 2. 3. 31.)

Die Dipolmomente von Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid werden aus den Dielektrizitätskonstanten (DK) der verdünnten benzolischen Lösungen bestimmt und mit den Dipolmomenten von Methylenchlorid und Chloroform verglichen.

Legt man für die Berechnung der Dipolmomente von Verbindungen CH_2X_2 und CHX_3 — wobei X Chlor, Brom oder Jod bedeuten kann — die experimentell an CH_3X gefundenen Momente zugrunde, so findet man mit Teträedervalenzwinkel (etwa 110°) des zentralen Kohlenstoffatoms keine befriedigende Übereinstimmung mit den Ergebnissen. So kann man nach dem von SÄNGER¹⁾ für Methylechlorid gefundenen Moment $1.86 \cdot 10^{-18}$ für Methylenchlorid das Moment $2.13 \cdot 10^{-18}$ und für Chloroform das Moment $1.86 \cdot 10^{-18}$ berechnen. Die gefundenen Werte für Methylenchlorid schwanken dagegen zwischen 1.48 und $1.62 \cdot 10^{-18}$ ²⁾, und die Werte für Chloroform zwischen 0.95 und $1.27 \cdot 10^{-18}$ ³⁾. Derselben Diskrepanz begegnet man auch bei den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen. Sie werden im vorliegenden Falle durch die Spreizung der Kohlenstoffvalenzen erklärt. Andere Erklärungsmöglichkeiten — die durch Induktionswirkungen bedingte Veränderung des Gesamtmoments sowie die Veränderung der Momente der einzelnen Kohlenstoff-Chlorbindungen durch ihre Anhäufung an einem und demselben Kohlenstoffatom — werden nicht ernst in Betracht gezogen, da es DEBYE⁴⁾ durch röntgenographische Analyse gelungen ist zu zeigen, dass der Abstand der Chloratome in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid nicht der gleiche ist. In Tetrachlorkohlenstoff sind die einzelnen Chloratome

¹⁾ R. SÄNGER, Physikal. Z. **32**, 21. 1931. ²⁾ R. SÄNGER, Physikal. Z. **27**, 556. 1926. P. C. MAHANTI und R. N. DAS-GUPTA, J. Ind. chem. Soc. **6**, 411. 1929. H. MÜLLER und H. SACK, Physikal. Z. **31**, 815. 1930. S. O. MORGAN und H. H. LOWRY, J. physical Chem. **34**, 2385. 1930. ³⁾ R. SÄNGER, Physikal. Z. **27**, 556. 1926. S. C. SIRCAR, Ind. J. Physics **3**, 197. 1928. C. P. SMYTH und S. O. MORGAN, J. Am. chem. Soc. **50**, 1547. 1928. J. W. WILLIAMS, Physikal. Z. **29**, 174. 1928. O. HASSEL und A. H. UHL, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 187. 1930. H. MÜLLER und H. SACK, Physikal. Z. **31**, 815. 1930. ⁴⁾ P. DEBYE, Z. Elektrochem. **36**, 612. 1930.

2.99 Å, in Chloroform 3.11 Å und in Methylenchlorid 3.23 Å voneinander entfernt. Sind die Kohlenstoff-Chloratome in allen Verbindungen gleich weit voneinander entfernt, so folgt daraus, dass die Winkel zwischen den Kernen der Chlor-Kohlenstoff-Chloratomen in Chloroform und Methylenchlorid grösser als in Tetrachlorkohlenstoff sind.

Offenbar kann man erwarten, dass die Spreizung der Valenzen des zentralen Kohlenstoffatoms dann verringert wird, wenn eine Valenz statt durch Wasserstoff durch eine grosse, viel Raum beanspruchende Gruppe abgesättigt wird. Als solche Gruppe kommt unter anderen auch die Phenylgruppe in Betracht. Um die Wirkung dieser Gruppe auf die Valenzwinkelung der drei übrigbleibenden Kohlenstoffvalenzen zu studieren, wurden die Dipolmomente der Verbindungen: Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid, gemessen.

Die genannten Verbindungen untersuchte ich deshalb in Benzol-lösung auf ihre DK und berechnete daraus die Gesamtpolarisation. Über die Ausführung der Messungen weise ich auf frühere Veröffent-

M.B.	M.G.	d_3^{20}	DK	P_{12}	P_2 gef.	P_2 ber.
Benzylchlorid.						
0.0000	78.05	0.8790	2.2820	26.584	—	108.1
0.0107	78.57	0.8815	2.3350	27.449	107.5	107.2
0.0157	78.81	0.8829	2.3599	27.843	106.8	106.7
0.0203	79.03	0.8843	2.3825	28.199	106.2	106.3
0.0335	79.67	0.8880	2.4485	29.215	105.1	105.1
0.0511	80.53	0.8929	2.5352	30.529	103.8	—
0.0799	81.92	0.9009	2.6793	32.635	102.3	—
Benzalchlorid.						
0.0000	78.05	0.8790	2.2820	26.584	—	129.5
0.00996	78.88	0.8843	2.3438	27.594	128.0	128.3
0.0147	79.27	0.8868	2.3738	28.078	128.2	127.8
0.0210	79.79	0.8902	2.4126	28.694	127.0	127.0
0.0303	80.56	0.8953	2.4702	29.594	125.9	126.0
0.0519	82.36	0.9067	2.6025	31.625	123.7	—
0.0662	83.54	0.9142	2.6886	32.910	122.1	—
Benzotrichlorid.						
0.0000	78.05	0.8790	2.2820	26.584	—	143.8
0.0106	79.29	0.8868	2.3549	27.818	143.0	142.8
0.0149	79.80	0.8901	2.3845	28.310	142.4	142.3
0.0197	80.36	0.8939	2.4173	28.843	141.2	141.8
0.0301	81.68	0.9019	2.4877	30.023	140.8	140.8
0.0499	83.81	0.9182	2.6207	32.057	136.3	—
0.0778	87.18	0.9373	2.8040	34.928	133.8	—

lichungen¹⁾ hin. Die Berechnung der Gesamtpolarisation für unendliche Verdünnung geschah mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate nach meiner in der vorgehenden Arbeit beschriebenen Weise.

Die obengenannten drei Verbindungen bereitete ich nach den üblichen Methoden. Sie wurden sorgfältig gereinigt, getrocknet und fraktioniert. Ihre Reinheit kontrollierte ich durch gravimetrische Bestimmung des Chlorgehalts. Die Messungsergebnisse sind in der Tabelle wiedergegeben. Die Bedeutung der Bezeichnungen über den einzelnen Spalten ersieht man aus meiner vorhergehenden Arbeit. Die Temperatur betrug 20·0° C.

Die Elektronenpolarisationen einschliesslich der Atompolarisationen für die einzelnen Verbindungen werden gleich den Molarrefractionen für die Na_D -Linie genommen. Sie sind der Reihe nach 35·8, 40·7 und 45·5, womit die Dipolpolarisationen entsprechend zu 72·3, 88·8 und 98·2 sich berechnen. Die Dipolmomente ergeben sich danach zu:

Benzylchlorid	$\mu = 1·85 \cdot 10^{-18}$,
Benzalchlorid	$\mu = 2·05 \cdot 10^{-18}$,
Benzotrichlorid	$\mu = 2·15 \cdot 10^{-18}$.

Nimmt man an, wie es nach dem Vorschlag von EUCKEN und MEYER¹⁾ üblich ist, dass die Bindung H_3C-C_{arom} das Moment $0·4 \cdot 10^{-18}$ besitzt, wobei die Methylgruppe gegenüber Kohlenstoff positiv ist und die Bindung $C_{aliph}-C_{arom}$ kein Moment verursacht, so kann durch einfache vektorielle Addition mit Valenzwinkeln von 110° für Benzylchlorid das Moment $1·76 \cdot 10^{-18}$, für Benzalchlorid das Moment $1·92 \cdot 10^{-18}$ und für Benzotrichlorid das Moment $1·46 \cdot 10^{-18}$ berechnet werden. Dabei ist für alle Bindungen $C_{aliph}-Cl$ nach SÄNGER²⁾ der für Methylchlorid gefundene Wert $1·86 \cdot 10^{-18}$ gesetzt. Das Kohlenstoffatom ist dabei gegen das Chloratom positiv.

Es zeigt sich also, dass für die drei Verbindungen die Momente grösser sind als die berechneten. Besonders krass ist die Differenz für Benzotrichlorid. Doch der Unterschied im Verhalten der Phenylgruppe gegenüber Wasserstoff ist auch beim Methylenchlorid und Benzalchlorid augenfällig. Während im Methylenchlorid der gefundene Wert um etwa $0·6 \cdot 10^{-18}$ hinter dem berechneten zurücksteht, übersteigt bei Benzalchlorid der gefundene Wert den berechneten.

¹⁾ A. PARTS, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 264. 1930. ²⁾ A. EUCKEN und L. MEYER, Physikal. Z. **30**, 397. 1929. ³⁾ R. SÄNGER, Physikal. Z. **32**, 21. 1931.

Um zu dem experimentell bestimmten Moment $2.15 \cdot 10^{-18}$ für Benzotrichlorid zu kommen, kann man annehmen, dass wegen der Phenylgruppe die drei Chloratome tragenden Valenzen des Kohlenstoffs zusammengedrängt sind, miteinander also kleinere Winkel bilden, wie im Falle des regulären Tetraeders. Die Zusammendrängung zeigt sich dabei ziemlich gering, statt des gewöhnlichen Winkels von $109^{\circ} 29'$ beträgt er $100^{\circ} 46'$. Beim Chloroform ist die Valenzspreizung ebenso gering. Wenn das Dipolmoment zu $1.05 \cdot 10^{-18}$ angenommen wird, betragen die Valenzwinkel $116^{\circ} 32'$.

Für Benzylchlorid haben WEISSBERGER und SÄNGEWALD¹⁾ sowie BERGMANN, ENGEL und SANDOR²⁾ das Dipolmoment zu $1.87 \cdot 10^{-18}$ und $1.85 \cdot 10^{-18}$ bestimmt, eine auch mit meinen Messungen sehr gute Übereinstimmung.

Zusammenfassung.

1. Die Dipolmomente von Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid werden zu $1.85 \cdot 10^{-18}$, $2.05 \cdot 10^{-18}$ und $2.15 \cdot 10^{-18}$ gefunden.

2. Vergleich mit den Dipolmomenten von Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform zeigt, dass der Ersatz des Wasserstoffs durch Phenyl die Spreizung der Valenzen des zentralen Kohlenstoffatoms verhindert, wodurch auch die hier gemessenen Verbindungen grössere Momente zeigen, als durch Vektoraddition der Teilmomente unter Tetraedervalenzwinkeln von $109^{\circ} 29'$ sich berechnet.

Die vorliegenden Messungen sind in dem Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Tartu ausgeführt worden. Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. PARIS, bin ich für sein Entgegenkommen und Interesse an der Arbeit zu tiefstem Dank verpflichtet.

¹⁾ A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) 9, 133. 1930.

²⁾ E. BERGMANN, L. ENGEL und S. SANDOR, Z. physikal. Ch. (B) 10, 397. 1930.

Gasreaktionen mit atomarem Sauerstoff¹⁾.

Von

P. HARTECK und U. KOPSCHE,

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 31.)

Durch Glimentladung wird bei etwa 1 mm Druck atomreicher Sauerstoff hergestellt. Die Einwirkung von Sauerstoffatomen auf eine Anzahl von Verbindungen wird in gasförmiger Phase untersucht. Es wird in vielen Fällen ein Reaktionsleuchten beobachtet. Es werden eine Reihe Eigenschaften der Sauerstoffatome sowie Ozonbildung aus ihnen und Ozonzersetzung durch sie diskutiert.

Einleitung.

Das intermediäre Auftreten von Sauerstoffatomen wurde schon durch eine Anzahl von älteren Arbeiten sichergestellt, die sich mit der Bildung und Zersetzung von Ozon beschäftigen. So müssen bei der Bildung von O_3 durch stille Entladung und bei der photochemischen Bildung und Zersetzung von Ozon als Zwischenprodukte Sauerstoffatome angenommen werden. Das geförderte experimentelle Material gestattete jedoch keine genaueren Aussagen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Sauerstoffatome. Erst durch Versuche WREDES²⁾ und anderer Autoren³⁾ wurde auf physikalischem Wege nachgewiesen, dass O -Atome durch Glimentladung bei einigen Hundertstel Millimeter Druck in beträchtlicher Konzentration erhalten werden können, und dass sie eine Lebensdauer besitzen, welche in der Grössenordnung derer von H -Atomen liegt. Ferner hatten wir durch orientierende Versuche die grosse Reaktionsfähigkeit der Sauerstoffatome gegenüber Kohlenwasserstoffen beobachtet⁴⁾. Wir stellten uns daher die Aufgabe, die chemischen Reaktionen der Sauerstoffatome in gasförmiger Phase näher zu untersuchen. Da vor einigen Monaten durch die Arbeiten einer Reihe von Autoren die Dissoziationswärme des Sauerstoffs (vgl. S. 337) in Atome sichergestellt wurde, so kennt man auch die Wärmetönung der Sauerstoffatomreaktionen mit all denjenigen Substanzen, deren Verbrennungswärmen (auf molekularen Sauerstoff bezogen) bekannt sind.

¹⁾ P. HARTECK und U. KOPSCHE, Naturw. 17, 727. 1920. Z. Elektrochem. 36, 714. 1930. ²⁾ E. WREDE, Z. Physik 54, 53. 1920. ³⁾ BAY und STEINER, Z. physikal. Ch. (B) 3, 149. 1929. C. CORLEAND, Physic. Rev. 36, 1221. 1930.

⁴⁾ Vgl. HARTECK und KOPSCHE, loc. cit.

Versuchsanordnung.

A. Übersicht.

Da bei 1 mm Druck die durch Glimmentladung erzeugten *O*-Atome eine mittlere Lebensdauer von nur wenigen Zehntel Sekunden besitzen, so musste diesem Umstand beim Aufbau der Apparatur Rechnung getragen werden. Es erwies sich als unerlässlich, den aktiven Sauerstoff möglichst schnell abzupumpen¹⁾.

Durch das schnelle Abpumpen erzielt man in doppelter Weise einen günstigen Effekt. Erstens wird die Rückdiffusion der hinter dem Entladebogen zugesetzten Fremdgas mit steigender Strömungsgeschwindigkeit erschwert und zweitens gelangt der aktive Sauerstoff schneller aus der Entladung an die Stelle, wo die Fremdgas zugesetzt

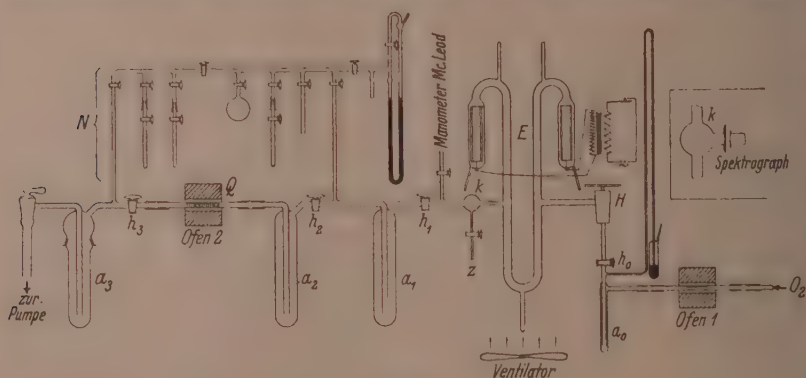


Fig. 1.

werden und besitzt daher noch eine höhere Konzentration an Sauerstoffatomen. Diese Überlegung bestimmt die Anordnung (Fig. 1), die in Abschn. B noch genauer beschrieben werden soll.

Der Sauerstoff tritt durch ein Druckreduzierventil *H* in die Vakuumapparatur ein. In dem Entladerohr *E* wird er grossenteils in Atome zerschlagen. Im Abstand von etwa 8 cm ist der Reaktionsraum *k* angebracht; hier können dem atomaren Sauerstoff durch die Zuführungsstelle *z* Fremdgas zugesetzt werden. Die Gase strömen weiter durch die mit flüssiger Luft gekühlten Ansfriergefässe *a*₁, *a*₂

¹⁾ Vgl. auch die von K. F. BONHOEFFER benutzten Apparaturen zur Untersuchung von atomarem Wasserstoff (K. F. BONHOEFFER, Z. physikal. Ch. **113**, 199, 1924. BOEHM und BONHOEFFER, Z. physikal. Ch. **119**, 385, 1925. BONHOEFFER und HARTECK, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 64, 1928).

und a_3 . Zwischen a_2 und a_3 befindet sich ein weites, mit Platinblech ausgekleidetes Verbrennungsrohr aus Quarz. Dieses kann durch einen Ofen auf rund 1000° erhitzt werden. Als Pumpenaggregat dient die LEYBOLDSche vierstufige Quecksilberstrahlpumpe mit einer gewöhnlichen Kapselölpumpe als Vorvakuum. Der auf der oberen Figurenhälfte befindliche und mit N bezeichnete Teil wird benutzt, um die bei der Reaktion sich bildenden Produkte zu analysieren.

B. Apparatureinzelheiten.

Der einer Bombe entnommene Sauerstoff¹⁾ durchstreicht zunächst ein mit Platinasbest gefülltes Quarzrohr, das gleichfalls in einem elektrischen Ofen auf rund 1000° geheizt wird. Hier werden Spuren etwa vorhandenen Wasserstoffs und wasserstoffhaltiger Verbindungen verbrannt und das gebildete Wasser wird in dem mit Ätherkohlsäure gekühlten Ausfriergefäß a_0 zurückgehalten. Daher ist man sicher, dass in der Entladung weder Wasserstoffatome noch Hydroxylradikale entstehen können²⁾.

Zwischen a_0 und h_0 liegt ein Quecksilbersicherheitsventil, dessen Wirkungsweise aus der Zeichnung (siehe Fig. 1) hervorgeht. Der Hahn h_0 gestattet es, die Feineinstellung des Druckreduzierventils H ungeändert zu erhalten.

Der Entladebogen wurde mit Wechselstrom von 5000 Volt betrieben bei 300 Milliamp. Stromstärke. Ein Dauerbetrieb ist dabei nur möglich, wenn man das gesamte Rohr durch einen starken Ventilator mit Luft kühlt; anderenfalls wird nach kurzer Zeit das Rohr zu heiss, an einigen Stellen tritt das Natriumleuchten auf, die Elektroden zerstäuben stark und der Entladebogen wird unbrauchbar. Die Länge des gesamten Bogens beträgt etwa 2 m. Als Elektrodenmaterial hat sich Aluminium sehr bewährt. Die möglichst kurzen Zuführungsdrähte bestehen aus Platin und Kupfer. Die Rohrweite des Entlade-

1) Da der Gehalt an N_2 und Ar in verschiedenen Sauerstoffbomben nicht konstant ist, so wurde unter einer Anzahl von Sauerstoffbomben die mit dem reinsten Sauerstoff ausgewählt. Der Stickstoff bildete in der Entladung spurenweise Stickoxyd, wodurch jedoch in keiner Weise unsere Versuchsergebnisse beeinflusst werden.

2) Nach WOOD, Phil. Mag. (6) 42, 729. 1921, ist es vorteilhaft, dem aktiven Wasserstoff Wasserdampf beizumengen, wodurch die Lebensdauer der Wasserstoffatome erhöht wird. In der Literatur (COPELAND, loc. cit.) findet sich die Ansicht vertreten, dass auch für die Lebensdauer des atomaren Sauerstoffs ein Zusatz von Wasserdampf sehr günstig wirkt. Feuchtigkeitszusatz erscheint jedoch nach der vorliegenden Arbeit entbehrlich.

bogens beträgt 17 bis 18 mm. Es stellt sich als zweckmässig heraus, an den höchsten und tiefsten Stellen des Rohres Ansätze anzubringen. Durch diese wird es ermöglicht, das Rohr in ganz kurzer Zeit zu reinigen, da man mit verdünnter Salpetersäure und destilliertem Wasser durchspülen kann, ohne dass es nötig ist, die Apparatur auseinanderzunehmen. Ausserdem kann der ziemlich schwere Entladebogen an den beiden oberen Ansätzen isoliert und ohne mechanische Spannungen aufgehängt werden. Hierdurch wird die Betriebssicherheit erheblich erhöht.

BONHOEFFER baute in seine Wasserstoffapparatur eine Hilfselektrode ein, mittels deren er durch eine Entladung das Ableitungsrohr für die Wasserstoffatome reinigen konnte. Dieser Kunstgriff erwies sich für Sauerstoffatome als überflüssig.

Es kommt vor allem darauf an, die Strömungsgeschwindigkeit des Gases zwischen Entladung E und Reaktionszone k möglichst gross zu gestalten (vgl. S. 336). Der Druck, bei dem gearbeitet werden sollte (1 mm) und die Saugleistung der Pumpe sind gegeben. Offenbar sind dann bei voller Ausnutzung der Pumpenleistung die Strömungsverhältnisse günstig, wenn der Druckabfall zwischen Pumpe und Reaktionsraum klein gegenüber dem zwischen Reaktionsraum und Entladebogen ist. Da die Hauptlänge der Apparatur gerade auf diesen Teil (E — P Reaktionsraum—Pumpe) fällt, war es notwendig, alle Ableitungsrohre recht weit zu wählen. Die Weite dieser Rohre betrug nicht weniger als 19 mm.

Die Strömungsgeschwindigkeit, die hier mit Hilfe des Sauerstoffnachleuchtens auch direkt mit der Stoppuhr gemessen werden konnte, beträgt in diesem Apparaturteil etwa 3 m/sec. In 1 Stunde passieren die Apparatur 4 Liter O_2 von Atmosphärendruck. Daraus berechnet sich die Strömungsgeschwindigkeit zu $\frac{4 \cdot 760 \cdot 1000}{60 \cdot 60 \cdot q}$ cm/sec ~ 3 m/sec¹⁾.

Der Sauerstoff strömt aus dem Entladebogen durch ein sich konisch erweiterndes ($d = 5$ bis 15 mm), etwa 8 cm langes Rohr in die Kugel k . Der Konus wirkt wie eine Stromschnelle, welche die Rückdiffusion von Gasen in die Entladung ausserordentlich erschwert. Das Mass der Rückdiffusion von Fremdgasen in den Entladebogen kann man durch folgende Formel leicht abschätzen²⁾:

$$c_x = c_0 \cdot e^{-v \cdot \frac{x}{D}}$$

¹⁾ q ist der Rohrquerschnitt in Quadratcentimeter.

²⁾ G. HERTZ, Z. Physik

Hierbei bedeutet c_0 die Konzentration des zugesetzten Gases an der Zuflussstelle, c_r die Konzentration des zugesetzten Gases r cm stromaufwärts, D den mittleren Diffusionskoeffizienten vom Fremdgas im Sauerstoff und v die Strömungsgeschwindigkeit des abgepumpten Gases. Bei 1 mm Druck beträgt der mittlere Diffusionskoeffizient der verschiedenen zugesetzten Stoffe 100 bis 500; die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Konus ist durchschnittlich 1000 cm/sec. Daraus errechnet man für c_r bei einem Abstand von 8 cm stromaufwärts und einem mittleren Diffusionskoeffizienten von 100: $c_r = 10^{-35}$, bzw. für einen mittleren Diffusionskoeffizienten von 500: $c_r = 10^{-7}$. Durch den Ansatz z , der an der Kugel angebracht ist, können genau regulierbare Mengen Fremdgase zugesetzt werden.

An der Zutrittsstelle von einer Reihe von Gasen ist ein Reaktionsleuchten zu beobachten, das eine mehr oder minder deutlich abgesetzte Grenze besitzt. Ein seitlicher Ansatz mit Quarzfenster (Fig. 1a) ermöglicht es, auch den ultravioletten Teil der Flamme zu spektroskopieren. Anfänglich stand ein Steinheil-, später ein Hilger-Quarzspektrograph zur Verfügung. Das zwischen k (Zutrittsstelle) und h_1 (Hahn) gelegene Ableitungsrohr wurde zeitweilig ersetzt durch ein geräumiges Gefäß (das in der Fig. 1 nicht gezeichnete Gefäß schließt sich unmittelbar an den Reaktionsraum an; seine Temperatur konnte durch einen Dampfmantel geregelt werden). Die durch weite Hähne h_1 , h_2 und h_3 miteinander verbundenen Ausfriergefäße a_1 , a_2 und a_3 werden sämtlich mit flüssiger Luft gekühlt. In a_1 und dem sicherheitshalber dahinter geschalteten a_2 kondensieren fast alle Substanzen aus; die nicht kondensierbaren (vor allem H_2 und CO) werden mit dem im Überschuss befindlichen Sauerstoff durch das glühende, mit Platin ausgekleidete Quarzrohr geleitet und dort verbrannt. Die entstehenden Verbrennungsprodukte – Wasser und Kohlensäure – kondensieren im Ausfriergefäß a_3 , das gleichfalls mit flüssiger Luft gekühlt wird. Bei den hohen Gasgeschwindigkeiten erweist sich Platin als geeigneter Katalysator. Durch das bei den ersten Versuchen benutzte Kupferoxyd konnte nur eine teilweise Verbrennung erzielt werden. Zugesetzte oxydierbare Gase werden also teils durch atomaren, teils bei höherer Temperatur durch molekularen Sauerstoff verbrannt. Die Verbrennungsprodukte findet man daher entsprechend entweder in a_1 und a_2 oder in a_3 .

Nach beendigtem Versuch destilliert man sämtliche Reaktionsprodukte in den Analysenapparaturteil N. Hier konnte man Dampf-

drucke ermitteln, bei niederem Druck fraktionieren, und man konnte auch identifizierte Substanzen, deren Siedepunkt unter Zimmertemperatur lag, sofort volumetrisch quantitativ erfassen; ausserdem wurden gravimetrische und titrimetrische Bestimmungsmethoden angewandt.

Die LEYBOLDSche Stahlpumpe hat sich durchaus bewährt, nur muss vermieden werden, dass gleichzeitig mit dem Sauerstoff auch nur kleinere Mengen H_2O , O_3 , HCl oder ähnliche Gase mit abgepumpt werden, da hierdurch die Schutzschicht auf dem Stahl angegriffen wird und die Pumpenteile sich oxydieren.

Zusammensetzung, Kinetik und Abklingen des aktiven Sauerstoffs.

Es erhebt sich nun die Frage, aus welchen Gründen man behaupten kann, dass der aktive Anteil im Sauerstoff die Sauerstoffatome im Grundzustand sind. Neben den O -Atomen im Grundzustand 3P stehen folgende aktive Formen des Sauerstoffs zur Diskussion: Sauerstoffatome im metastabilen 1D - und 1S -Zustand, molekularer Sauerstoff im metastabilen $^1\Sigma$ -Zustand und O_3 .

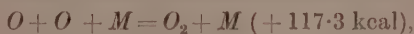
Die Grösse des Prozentgehalts an O -Atomen (bis über 70 %) schliesst es wohl aus, dass ein nennenswerter Bruchteil davon metastabile O -Atome (1D , 1S) sein können. Die Lebensdauer der metastabilen O -Atome ist nicht gemessen, jedoch sicherlich nicht so gross, dass man sie abpumpen könnte. Ferner würden metastabile O -Atome in höherer Konzentration sich durch Strahlung verraten; sie würden beim Übergang in den Grundzustand auch Licht von entsprechender Wellenlänge emittieren, was niemals beobachtet wurde. Ausserdem weiss man, dass in einer Entladung metastabile Atome oder Moleküle nur in äusserst geringer Konzentration auftreten¹⁾.

Was das Ozon anbetrifft, so schliessen eine Reihe von Argumenten es aus, dass seine Konzentration im strömenden Gas grösser als 0.5 % ist²⁾.

¹⁾ Nur unter besonderen Bedingungen ist es kürzlich PASCHEN (Naturw. 34, 732. 1930) gelungen, die dem Übergang $^1D \rightarrow ^3P$ entsprechende Linie in der Entladung direkt zu beobachten. Möglicherweise sind metastabile Atome oder Moleküle dauernd in ganz geringer Konzentration vorhanden, da sie durch Energieübertragung bei der Rekombination von O -Atomen gebildet werden könnten. Nachgewiesen worden sind sie jedenfalls nicht. ²⁾ Dass die Ozonkonzentration im aktiven Sauerstoff nicht nennenswert ist, hat schon WREDE (loc. cit.) ausgeführt.

1. Das Ozon besitzt bei 2540 Å ein Absorptionsmaximum¹⁾. Wir untersuchten in einem 80 cm langen Rohr mit aufgekitteten Quarzplatten das Absorptionsvermögen des aktivierten abgepumpten Sauerstoffs im fraglichen Wellenlängengebiet. Aus dem völligen Fehlen einer Absorption ergibt sich, dass der Ozonpartialdruck geringer als 0.005 mm sein muss.

II. Einige Betrachtungen über die Kinetik O_2 , O und O_3 lehren, dass bei etwa 1 mm die stationäre Ozonkonzentration in einem solchen Gemisch noch geringer ist als oben angegeben (0.005 mm). Infolge der Erhaltungssätze des Impulses und der Energie ist es nicht möglich, dass 2 O -Atome oder 1 O -Atom und 1 O_2 -Molekül im Zweierstoss O_2 bzw. O_3 bilden. Es ist vielmehr, wenn man von den Wandreaktionen absieht, für die Bildung des Additionsprodukts die Gegenwart eines dritten Partners während des Zusammenstosses notwendig, der einen Teil der freiwerdenden Reaktionsenergie aufnehmen kann:



Bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ist etwa unter 1000 Zweierstössen 1 Dreierstoss vorhanden, da unter diesen Bedingungen die Raumerfüllung mit Molekülen etwa $1/1000$ beträgt. Mit abnehmendem Druck nimmt die Zahl der Dreierstösse stärker ab als die der Zweierstösse, da die Zahl der Zweierstösse, die ein gegebenes Teilchen erfährt, proportional dem Druck, die Zahl der Dreierstösse aber proportional dem Quadrat des Druckes ist. Da bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ein Sauerstoffmolekül in 1 Sekunde $6 \cdot 10^9$ Zusammenstösse erfährt, so ist die Anzahl der Dreierstösse $6 \cdot 10^6$; nur die letzteren können zur Ozonbildung führen. Selbst wenn nur ein Bruchteil dieser Stösse erfolgreich sein sollte, so werden demnach O -Atome in Sauerstoff von Atmosphärendruck in weniger als 10^{-4} Sekunden abgeklungen sein und Ozon gebildet haben. Anders liegen die Verhältnisse bei Drucken von etwa 1 mm. Ein O -Atom erfährt pro

Sekunde nur noch $\frac{6 \cdot 10^6}{760^2} \sim 10$ Dreierstösse, und damit kommt die Lebensdauer der Atome in die Grössenordnung, die für die Versuche benötigt wird. Nun ergibt sich weiter, dass bei Zimmertemperatur und 1 mm Druck die ozonzersetzende Reaktion ($O_3 + O = 2 O_2$) die

¹⁾ Extinktionskoeffizient von O_3 . Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN und die dort angegebene Literatur.

ozonbildende soeben diskutierte Dreierstossreaktion ($O + O_2 \rightarrow O_3$) derart überholt, dass in Gegenwart von O -Atomen im stationären Zustand eine nennenswerte O_3 -Konzentration ausgeschlossen ist. SCHUMACHER¹⁾ hat nämlich aus Befunden der photochemischen Ozonzersetzung²⁾ schliessen können, dass bei Zimmertemperatur die Reaktion $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ bei etwa jedem 2000. Stoss vonstatten geht, während die Additionsreaktion $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ praktisch bei jedem Stoss verläuft. Da bei 1 mm Druck die Dreierstösse 760 000 mal so selten sind wie die Zweierstösse (von denen jeder 2000. erfolgreich sein soll), so wird im stationären Zustand das Verhältnis der Konzentrationen $\frac{O_3}{O_2} = \frac{2000}{760000} = 0.0026$. Bei einem Gesamtdruck von 1 mm beträgt der Ozonpartialdruck also ~ 0.0026 mm.

III. Schliesslich gelingt es nicht, nach dem Abklingen der O -Atome mit flüssiger Luft Ozon auszukondensieren. Der Sättigungsdruck des Ozons beträgt bei der Temperatur der flüssigen Luft (81° abs.) nach SPANGENBERG³⁾ 0.006 mm. Durch Versuche wurde festgestellt, dass durch die Apparatur O_3 ohne Zersetzung geleitet werden kann.

Dagegen gelangt man zu grossen Mengen flüssigen Ozons, wenn man das Reaktionsrohr, welches mit weitgehend in Atome gespaltenem Sauerstoff von 1 mm Druck durchströmt wird, mit flüssiger Luft oder besser mit flüssigem Stickstoff kühlt, ehe die Spaltung abgeklungen ist. In diesem Falle bleibt die Frage offen, ob der atomistische Sauerstoff im freien Gasraum oder an der Gefässwand in der Adsorptionsphase Ozon bildet. Die Möglichkeit, dass er im freien Gasraum zu Ozon zusammentritt, welches eine erhebliche Konzentration erreicht, folgt daraus, dass einmal durch Anlagerung erzeugtes Ozon bei der tiefen Temperatur nicht durch die Reaktion $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ wieder zerstört wird, weil diese Zerstörung, die bei gewöhnlicher Temperatur erst im 2000. Stoss erfolgt, sicherlich eine Aktivierungswärme von einigen tausend Calorien behaftet sein wird, die bei der Temperatur der flüssigen Luft ihren Verlauf praktisch aufhebt. Da der Sättigungsdruck des Ozons bei der Temperatur der flüssigen Luft nur 0.006 mm beträgt, so kann dass im Gasraum durch die Addition von O an O_2 gebildete Ozon den Sättigungsdruck überschreiten, wenn die im Zweierstoss verlaufende Abbaureaktion wegen ihrer Aktivierungs-

¹⁾ SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. 52, 2377. 1930. ²⁾ Siehe auch KISTIAKOWSKY, J. Am. chem. Soc. 52, 1868. 1930. ³⁾ SPANGENBERG, Z. physikal. Ch. 119, 419. 1926.

wärme gelähmt ist. Über die Wahrscheinlichkeit der Ozonbildung in der Adsorptionsphase an der gekühlten Wand können wir keine weiteren Aussagen machen, aber der erbrachte Nachweis, dass bei gewöhnlicher Temperatur im weitgehend dissoziierten Sauerstoff von 1 mm Druck Ozon weder optisch nachzuweisen, noch nach erfolgtem Abklingen der Spaltung aus dem Gas auszufrieren ist, lehrt eindeutig, dass die tiefe Temperatur der flüssigen Luft nicht nur für den Nachweis des Ozons, sondern für sein Zustandekommen aus teilweise gespaltenem Sauerstoff notwendig ist¹⁾.

O-Atomkonzentration.

Wir stellten uns die Aufgabe, eine Methode zur Bestimmung der O-Atomkonzentration auszuarbeiten, die es gestattet, wenn auch nicht sehr genau, so doch schnell und zuverlässig den Prozentgehalt an O-Atomen zu bestimmen. Dass der Gehalt an Atomen nicht unerheblich sein konnte, dafür sprachen die chemischen Umsätze, welche mit einer Reihe von leicht reagierenden Substanzen erhalten worden waren.

Zur Bestimmung der O-Atomkonzentration war wohl zunächst an eine Methode zu denken, die in letzter Zeit von einer Reihe von Autoren für Bestimmungen von Atomkonzentrationen mit Erfolg benutzt worden ist²⁾ und mittels deren WREDE auch schon Sauerstoff-Atomkonzentrationen bei (noch geringen Drucken) gemessen hatte.

¹⁾ Verbindet man damit den WREDESchen Nachweis, dass die Wirkung der elektrischen Entladung auf molekularen Sauerstoff von geringem Druck in der Spaltung von Molekülen in Atome besteht, so ergibt sich nunmehr ein Verständnis der GOLDSTEINschen Versuche (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3042. 1903) über die Bildung des Ozons bei dem Durchgang der Entladung durch Sauerstoff von niederem Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft. Offenbar ist bei GOLDSTEINs Versuch die teilweise Spaltung des Sauerstoffs in Atome eingetreten, an die sich die Ozonbildung, sei es im Gasraum, sei es an der Wand des Rohres, nach den soeben angegebenen Gesichtspunkten angeschlossen hat. Es ist daher das Experiment von C. COPELAND, welcher zeigte, dass die Sauerstoffatomlinien verschwinden, wenn man ein Gefäß in welchem sich feuchter Sauerstoff befindet und durch welches eine elektrodenlose Entladung geht mit flüssiger Luft kühlt, kein Argument für die notwendige Anwesenheit von Feuchtigkeit. Anscheinend ist auch bei C. COPELAND der Sauerstoff als O_3 auskondensiert, was natürlich auch ein Verschwinden der O-Atomlinien zur Folge hat. ²⁾ Diese Methode beruht auf der Druckdifferenz, welche sich auf den beiden Seiten einer Kapillare einstellt, wenn auf der einen Seite das energiereiche Gas, auf der anderen das normale sich befindet. Die Methode hat zur Voraussetzung, dass die freie Weglänge von Atomen und Molekülen gross gegen die lichte Weite der Kapillare ist (WREDE, loc. cit. HARTECK, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 98. 1928. C. COPELAND, loc. cit.).

Die praktische Anwendbarkeit beschränkt sich jedoch, wie wir feststellten, bei Sauerstoff auf Drucke, die unter 0.5 mm liegen, da die hierbei benötigten Kapillaren oder Diffusionsspalte mit steigendem Druck wegen der kleineren freien Weglänge so fein dimensioniert werden müssen, dass die Druckeinstellung zuviel Zeit in Anspruch nimmt. Nun wurde bei etwa 1 mm gearbeitet, einmal weil die absolute Atomkonzentration erheblich höher ist und ferner auch weil bei höherem Druck die Gefahr einer Rückdiffusion in die Entladung geringer wird. Es musste daher eine andere Methode zur Bestimmung der Atomkonzentration gefunden werden.

I. Man kann, was experimentell sehr angenehm ist, schon rein visuell aus der Stärke und der Dauer des Sauerstoffnachleuchtens auf den Wirkungsgrad und die Lebensdauer des aktivierten Gases schliessen. Damit soll jedoch über den Mechanismus des Nachleuchtens keine Aussage gemacht werden¹⁾.

II. Mindestwerte für die *O*-Atomkonzentration gewinnt man, wenn man das abgepumpte Gas etwa 15 cm von der Entladung entfernt mit flüssiger Luft kühlt, wobei (siehe auch III, S. 337) die *O*-Atome zu Ozon kondensieren. Es lässt sich aus der gebildeten Ozonmenge unter Annahme des durch die Gleichung $O_2 + O = O_3$ wiedergegebenen Reaktionsverlaufs eine *O*-Atomkonzentration errechnen. Die so erhaltenen Werte sind offenbar als Mindestwerte zu betrachten, da die errechnete Konzentration an *O*-Atomen erheblich zu klein ist, wenn auch noch andere Reaktionen eine Rolle spielen (an der Wand z. B. $O + O = O_2$ oder $3O = O_3$). Man erhielt $\sim 0.6 \text{ cm}^3/\text{Std.}$, d. h.²⁾ $\sim 1 \text{ g } O_3$ in der Stunde. Da in dieser Zeit 4 Liter Sauerstoff $\sim 5.3 \text{ g } O_2$ die Apparatur passieren, so errechnet sich in 15 cm Abstand eine 12% ige *O*-Atomkonzentration (Volumenprozente).

III. Auf die weitere Durchbildung und Diskussion der unter II erwähnten Methode mit dem Ziel, genauere Werte zu erhalten, konnte man um so eher verzichten, als auf anderer Grundlage eine einfache Bestimmung der *O*-Atomkonzentration gelang. Es wurde in den ab-

¹⁾ Eine Reihe von Autoren vertritt die Ansicht, dass vollkommen reiner Sauerstoff nicht die Fähigkeit des Nachleuchtens besitzt, sondern geringe Mengen von Stickstoff erforderlich sind, welche in der Entladung spurenweise Stickoxyd bilden, das dann durch rekombinierende Sauerstoffatome zum Leuchten angeregt wird (R. J. STRUTT, Physikal. Z. 15, 274. 1914. G. HERZBERG, Z. Physik 46, 878. 1928). ²⁾ $d_{O_3} = 1.71$ bei 86° abs. Dichte des flüssigen O_3 nach SCHWAB (Z. physikal. Ch. NERNST-Band, S. 603).

gepumpten aktivierten Sauerstoff ein dünner Platindraht gehängt, der durch die Rekombinationswärme der Atome zum Glühen gebracht wurde. Falls der Platindraht, wie in diesem Falle, nur wie eine kleine Sonde wirkt, welche die Zusammensetzung des Gases nicht merklich ändert, so kann man aus der Temperatur, auf die der Draht geheizt wird, die Konzentration an O -Atomen berechnen, wenn die Dissoziationsenergie von O_2 , ferner Diffusionsgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit von O -Atomen und O_2 -Molekülen bekannt sind. Ausserdem muss bei höheren Drahttemperaturen auch die vom Draht ausgestrahlte Energie berücksichtigt werden. Nach den Arbeiten von PASCHEN¹⁾, SOMMER²⁾ und FRERICHS³⁾ ist die Dissoziationswärme des Sauerstoffs auf optischem Wege nunmehr wohl endgültig zu 117300 cal bestimmt⁴⁾. Die übrigen für die Rechnung nötigen Daten sind mehr oder minder genau bekannt. Den Energiezufluss erfährt der Draht durch die Diffusion der O -Atome an seine Oberfläche, wo sie sich zu Molekülen unter Wärmeabgabe vereinen. Der Energieabfluss vom Draht erfolgt durch Wärmeleitung und Strahlung. Im stationären Zustand halten sich Energiezufluss zum Draht und Energieabfluss vom Draht das Gleichgewicht. Da es sich um eine Näherungsrechnung handelt, so soll sie hier nicht ausgeführt werden; insbesondere da eine genaue Kenntnis der O -Atomkonzentration für das Studium der chemischen Reaktion nicht erforderlich ist. Es ist vielmehr wichtig, dass man immer bei derselben Atomkonzentration arbeitete und dafür war der glühende Platindraht ein sehr guter Indicator.

Die Temperatur des Platindrahtes wurde mit einem Mikropyrometer bestimmt. Der Prozentgehalt an O -Atomen berechnete sich mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 25\%$ des angegebenen Prozentgehalts (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1.

Pyrometrisch bestimmte Drahttemperatur in Grad abs.	Abstand des Drahtes vor der Entladung in cm	Prozentgehalt an Atomen
1100	60	17.5
1420	12	27
1470	10	30
(2037)	7	(80)

¹⁾ PASCHEN, Naturw. 34, 752. 1930. ²⁾ SOMMER, Naturw. 34, 752. 1930.

³⁾ FRERICHS, Physic. Rev. 36, 398. 1930. ⁴⁾ Vgl. auch G. HERZBERG, Z. physikal. Ch. (B) 4, 223. 1929. V. KONDRATJEW, Z. physikal. Ch. (B) 7, 70. 1930.

Normalerweise betrug der Prozentgehalt an *O*-Atomen im abgepumpten Gas 12 cm vom Entladungsrohr entfernt 25 bis 30 %. Einige Zentimeter hinter der Entladung konnte bisweilen der Platindraht zum Schmelzen gebracht werden. Der Platinschmelzpunkt liegt bei 2037° abs. Der Prozentgehalt der *O*-Atome berechnet sich hieraus zu 80 %. Dieser Wert (in den Tabellen eingeklammert) mag beträchtlich fehlerhaft sein, da die bei der Rechnung für kleine *O*-Atomkonzentrationen gemachten Vereinfachungen hier nicht mehr zulässig sind. Die vom Draht ausgestrahlte Energie ist bei dieser Temperatur ein Vielfaches der abgeleiteten.

Reaktionen mit zugesetzten Fremdgasen. Zuführung der Fremdgase.

Aus der durchgeströmten Sauerstoffmenge und dem Prozentgehalt an Sauerstoffatomen errechnet sich, dass in 1 Stunde mindestens 1_{20} Mol aktiver Sauerstoff zur Verfügung steht. Nun benötigt man für die einzelnen Reaktionen recht verschiedene Mengen Sauerstoff, z. B. zur vollkommenen Verbrennung von Hexan $9\frac{1}{2}$ Mol O_2 , zu der von *HBr* $\frac{1}{2}$ Mol O_2 . Bei der Reaktion mit *O*-Atomen muss man jedoch berücksichtigen, dass nicht das stöchiometrische Verhältnis, welches der vollständigen Verbrennung entspricht, für die Anzahl der anzuwendenden *O*-Atome allein massgebend ist, sondern dass der primäre Oxydationsmechanismus hierbei bestimmend ist; so würde z. B. ein Oxydationsmechanismus, welcher primär aus Hexan CO_2 und *OH* bildet, der also die denkbar grösste *O*-Atommenge erfordert, 26 Mol *O*-Atome verbrauchen (= 13 Mol O_2), analog würde für 1 Mol *HBr* 1 Mol *O*-Atome benötigt werden, wenn primär $Br + OH$ sich bilden (in diesen beiden Beispielen ist der ungünstige Fall angenommen, dass *OH* nicht weiter oxydieren wird). Die stündlich zugesetzten Mengen Fremdgas mussten dementsprechend bemessen sein. Man war sicher, noch im *O*-Atomüberschuss zu arbeiten, wenn man z. B. $\frac{1}{520}$ Mol Hexan — 160 mg Hexan oder $\frac{1}{20}$ Mol = 4 g *HBr* stündlich zusetzte.

Je nachdem, ob der Siedepunkt des zugesetzten Stoffes über oder unter Zimmertemperatur liegt, wird aus einem Kölbchen, in welchem er sich als Flüssigkeit befindet oder aus einem Quecksilbergasometer die Zuführung durch Kapillaren geeigneter Weite geregelt.

Das verschieden schnelle Abklingen des Sauerstoffnachleuchtens bei Zusatz entsprechender Fremdgase ist im allgemeinen ein brauchbarer Indicator für die Schnelligkeit und das Mass der Reaktion

zwischen *O*-Atomen und diesen Stoffen. So wird durch Zusatz von schwer reagierenden Gasen, z. B. *CO*, weder Stärke noch Anhalten des Nachleuchtens merklich verändert; bei Zusatz mittelschnell reagierender Stoffe hört das Nachleuchten (10 cm hinter der Zuführungsstelle nach etwa $\frac{3}{100}$ Sekunden) auf; bei schnell reagierenden Substanzen, z. B. *HBr*, erlischt es an der Zuführungsstelle mit scharfer Grenze, wobei ein deutlich wahrnehmbarer Wärmeeffekt auftritt.

Unter unseren Versuchsbedingungen erfährt ein Gasmolekül, das die *O*-Atomkonzentration nicht merklich herabsetzt, 10^5 bis 10^6 Zusammenstöße mit den *O*-Atomen. Trotz dieser häufigen Zusammenstöße mit den *O*-Atomen wurden in einigen Fällen über Erwarten geringe Umsätze beobachtet. Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die untersuchten Stoffe. Sie sind in der Tabelle nach steigender Reaktionsfähigkeit geordnet. Das Reaktionsgefäß hatte Zimmertemperatur, die Reaktionszone hatte bei langsam verlaufenden Reaktionen praktisch die gleiche Temperatur, bei schnellaufenden war sie nicht unbeträchtlich höher.

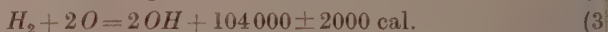
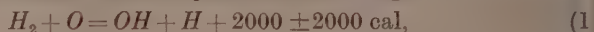
Tabelle 2.

Umgesetzte Mengen in Prozent			
0 bis 2	2 bis 5	10 bis 25	100
<i>H₂O</i>	<i>CO</i>	<i>CH₃Cl</i>	<i>C₂H₅OH</i>
<i>H₂</i>	<i>HCN</i>	<i>C₅H₁₂</i>	<i>H₂S, OS₂</i>
<i>CH₄</i>	<i>(CN)₂</i>	<i>C₆H₁₄</i>	<i>C₆H₆, C₂H₂</i>
	<i>CCl₄</i>	<i>HCl, NH₃</i>	<i>CH₃OH</i>
	<i>C₂H₆</i>		<i>CHCl₃, CH₂Cl₂, HBr.</i>

Die einzelnen chemischen Reaktionen.

Wasserstoff und Wasser. Die Reaktion mit Wasserstoff lieferte bei Zimmertemperatur in zwei Parallelversuchen, bei denen innerhalb 1 Stunde 750 cm³ *H₂* bei 760 mm Druck und 20° C zugesetzt wurden, 2.0 und 1.8 mg Wasser. Das sind $3.5\frac{9}{100}$ der Wassermenge, welche sich nach der stöchiometrischen Gleichung $H_2 + O = H_2O$ hätte bilden können. Aus dem früher Erwähnten erhellt, dass etwa 70 % mehr *O*-Atome vorhanden waren, als zu vollständiger Wasserbildung notwendig gewesen wäre. Die Temperatur des Reaktionsraumes betrug 27° C und sein Volumen 250 cm³. Wiewohl Wasserstoff fast gar nicht mit *O*-Atomen reagiert, so setzt er doch deren Lebensdauer merklich herunter. Dass diese Reaktion nicht sehr leicht vonstatten gehen würde, dafür sprach eine Reihe von photochemischen Befunden

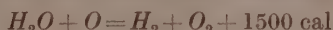
bei normalen Drucken¹⁾, die zeigten, dass photochemisch gebildete *O*-Atome leichter mit O_2 im Dreierstoss O_3 bilden oder mit NO_2 viel leichter nach der Reaktion $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$ reagierten²⁾, statt mit H_2 eine Reaktion einzugehen. Als primäre Mechanismen für die Wasserbildung kommen wohl hauptsächlich in Frage³⁾:



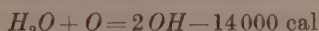
Die *OH* bilden dann in weiteren Reaktionen mit Wasserstoff Wasser. Um zwischen den drei erwähnten Reaktionen unterscheiden zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der Wasserbildung untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Reaktionsraum auf 100 und 189° C durch einen Dampfmantel von Wasser bzw. Anilindampf gebracht. Die Wasserbildung stieg dann bei zwei Parallelversuchen auf 5·8 und 6·3 bzw. 30·2 und 30·2 mg. Bei den hohen Temperaturen klangen die *O*-Atome in Gegenwart von Wasserstoff noch schneller ab. Bei 189° C schätzungsweise noch einmal so schnell wie bei Zimmertemperatur. Da der nämliche Gesamtdruck herrschte, sind bei 189° C Dreierstösse etwa halb so häufig wie bei 27° C. Die Dichte nimmt mit steigender Temperatur ab und die Verweilzeit im Reaktionsgefäß wird geringer. Dagegen wächst die Fluggeschwindigkeit der Moleküle nur proportional \sqrt{T} abs. Nichtsdestoweniger stieg die Wasserbildung auf das 15fache. Bei Berücksichtigung des eben Erwähnten gelang man aus der Temperaturabhängigkeit der Wasserbildung zu einer Aktivierungswärme, welche etwa 6000 ± 1000 cal beträgt und welche daher Reaktion (2) und (3) ausschliesst. Reaktion (2) und (3) sind Dreierstossreaktionen, welche bei den niedrigen Drucken schon sehr selten sind. Unter unseren Versuchsbedingungen erfährt etwa jede vierte H_2 einen Dreierstoss nach Reaktion (2) oder jeder zehnte einen solchen nach Reaktion (3). Wenn nun durch eine Aktivierungswärme von 6000 cal die Stossausbeute vermindert wird, so kann weder Reaktion (2) noch (3) selbst die geringen H_2O -Ausbeuten erklären, die beobachtet wurden. Es wird daher Reaktion (1) als Primärreaktion für die Wasserbildung verantwortlich zu machen sein⁴⁾. Da bei

¹⁾ G. v. KISTIAKOWSKI, J. Am. chem. Soc. **52**, 1868. 1929. ²⁾ FARKAS, HABER und HARTECK, Z. Elektrochem. **1930**, 711. NORISH, J. chem. Soc. London **1927**, 721. ³⁾ Vgl. auch BONHOEFFER und HABER, Z. physikal. Ch. (A) **13**, 263. 1928. ⁴⁾ Die Stossausbeute der Reaktion (1) von $\sim 10^{-8}$ bei Zimmertemperatur führt zu einer Aktivierungswärme von 8000 cal.

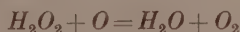
Gegenwart von Wasserstoff die Sauerstoffatome schnell abklingen, ohne entsprechende Mengen von Wasser zu bilden, so war immerhin mit der Möglichkeit zu rechnen, dass Wasser sich zwar relativ leicht bildet, aber durch *O*-Atome nach der Gleichung



noch leichter zerstört wird. Um dies zu prüfen, wurde Wasserdampf den *O*-Atomen beigemischt. Der Wasserdampf wurde, nachdem das Gasgemisch den Reaktionsraum verlassen hatte, durch flüssige Luft ausgefroren. Ferner passierte der Gasstrom ein Quarzrohr, welches mit einem Platinofen auf 1100° C geheizt war und in dessen Innern sich ein Platinblech befand. Etwaiger Wasserstoff würde hier zu Wasser verbrannt werden. Hierauf ging der Gasstrom nochmals durch ein Ausfriergefäß mit flüssiger Luft. Ein hier ausgefrorenes Wasser hätte nur seinen Ursprung von Wasserstoff haben können, welcher durch Sauerstoffatome im Reaktionsraum aus Wasserdampf sich gebildet hatte. Es wurde jedoch weder bei 27° C noch bei 100° C Versuchstemperatur — innerhalb der Fehlergrenze von 0.3 mg — Wasser im zweiten Ausfriergefäß ausgefroren. Eine Wasserstoffsuperoxydbildung war von vornherein unwahrscheinlich, denn



ist nach BONHOEFFER und REICHARDT¹⁾ stark endotherm und es bildet sich daher kein *OH*, das zu *H*₂*O*₂ kondensieren könnte. Ferner besteht für die Verbindung *H*₂*O*₂ neben *O*-Atomen aus den nämlichen Gründen wie für das *O*₃ keine nennenswerte Existenzmöglichkeit, so dass auch *H*₂*O*₂, welches durch Anlagerung an *H*₂*O* sich gebildet haben könnte, schnell nach der Gleichung



zerstört werden würde. Es konnte auch nicht spurenweise *H*₂*O*₂ mit Titansulfat im Ausfriergefäß nachgewiesen werden.

Ferner wurden auch nicht die *OH*-Banden in Emission beobachtet, wie dies z. B. der Fall ist, wenn man *H*-Atomen *O*₂ zufügt. Im letzteren Falle erhält man beträchtliche Ausbeuten an *H*₂*O*₂²⁾.

CO, Kohlenoxyd. Kohlenoxyd bildet mit Sauerstoffatomen nur in geringem Masse Kohlensäure, und zwar etwa zu 3 %. Die analytischen Bestimmungen konnten volumetrisch ausgeführt werden.

¹⁾ BONHOEFFER und REICHARDT, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 75. 1928. ²⁾ Vgl. BONHOEFFER, loc. cit.

Der geringe Umsatz war zu erwarten, da eine Additionsreaktion vorliegt¹⁾.

CH_4 . Methan. Bei Zimmertemperatur verlief die Reaktion mit CH_4 äusserst träge. In den Ausfriergefässen erhielten wir nur geringe Mengen CO_2 und H_2O . Auch bei Methan wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion mit O -Atomen untersucht (Tabelle 3).

Methan. Zugeseetzte Menge $CH_4 = 750 \text{ cm}^3$. Zeit = 1 Stunde.

	$t^\circ \text{C}$	mg CO_2	mg H_2O	Umsatz aus mg H_2O errechnet in Proz.	mg CO_2 mg H_2O gef.
1	Leerversuch —		—	—	—
2	30	5.5	12	1	0.47 : 1
3	30	5.5	11	0.9	0.50 : 1
4	100	14	25	2.1	0.56 : 1
5	100	12	24	2.0	0.50 : 1
6	189	30	71	5.9	0.43 : 1
7	189	31	78	6.5	0.40 : 1
8	30	6	13	1.1	0.46 : 1

In der Tabelle 3 ist das Gewicht der gefundenen Reaktionsprodukte angegeben, wenn 750 cm^3 Methan in 1 Stunde den O -Atomen zugefügt wurden. Es konnten nur H_2O und CO_2 bestimmt werden, da Kohlenoxyd neben dem grossen Überschuss von unangegriffenem Methan nicht zu fassen war.

Bei erschöpfender Verbrennung von 1 Methanmolekül bildet sich 1 Mol CO_2 und 2 Mole H_2O . Die Reaktionsprodukte stehen im Gewichtsverhältnis 44 : 36 oder 1.22 : 1. Es ist daher bemerkenswert, dass, wie die letzte Spalte der Tabelle 3 zeigt, diese Proportion nicht erfüllt ist, sondern dass sich weniger Kohlensäure gebildet hat. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass auch Kohlenoxyd gebildet wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde bei einer grossen Anzahl von organischen Substanzen beobachtet. Es ergab sich, dass nur rund die Hälfte des Kohlenstoffs zu CO_2 verbrannte, während der grössere Teil des Kohlenstoffs zu CO oxydiert wurde. Im weiteren Verlauf der Arbeit

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: G. I. LAVIN und W. F. JACKSON (J. Am. chem. Soc. 53, 383, 1931) fanden, dass feuchter Sauerstoff eine viel grössere CO_2 -Ausbeute liefert. Sie vermuteten, dass auch unsere geringe CO_2 -Bildung durch geringe Mengen von Feuchtigkeit bedingt ist. Da sie jedoch mit vollständig trocknen Gasen arbeiteten ist dieser Einwand belanglos.

wurde festgestellt, dass eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bei den Reaktionen mit O -Atomen H_2 in geringer Menge abspaltet. Dieses H_2 reagiert mit den OH -Atomen dann nicht weiter. Falls diese Nebenreaktion auch bei Methan vonstatten geht, so ist die angegriffene Methanmenge, welche sich aus den gefundenen Wassermengen errechnet, entsprechend zu klein gefunden. Aus der gebildeten Wassermenge errechnet sich ein Methanumsatz von 1% bei Zimmertemperatur. Methan ist die einzige von uns untersuchte organische Verbindung, bei der kein Reaktionsleuchten zu beobachten war; es wurden auch nicht die OH -Banden emittiert. Alle anderen organischen Verbindungen reagierten mit deutlich wahrnehmbarer Leuchterscheinung. Das blaue Leuchten wurde von der CH -Bande hervorgerufen. Bei kohlenstoffreichen Verbindungen wurden auch die CC -Banden beobachtet. Ferner wurden immer die OH -Banden in Emission erhalten.

CH_3OH , Methylalkohol. Methylalkohol wird bei Zimmertemperatur zu 100% umgesetzt. Das Nachleuchten hört mit scharfer Grenze auf. Die entstehende Flamme verursacht eine merkliche Erhitzung des Reaktionsraumes. Die OH -Banden werden stark emittiert. Die Analysen ergaben als Reaktionsprodukte CO_2 , H_2O , CO und H_2 .

Tabelle 4. Methylalkohol. Zugesezte Menge $CH_3OH = 188$ mg innerhalb 1 Stunde bei Zimmertemperatur.

Ver- such Nr.	mg CO_2 im Ausfrier- gefäß a_1 und a_2	mg CO_2 im Ausfrier- gefäß a_3	Zu- sam- men	Umsatz ber. aus gef. CO_2 in Proz.	mg H_2O im Ausfrier- gefäß a_1 und a_2	mg H_2O im Ausfrier- gefäß a_3	Zu- sam- men	Umsatz ber. aus gef. H_2O in Proz.
1	95.4	162.5	257.9	99.6	196.5	8.5	205.0	98
2	97.8	160.3	258.1	99.7	198.5	8.0	206.5	99

Die Tabelle lehrt, dass (Spalte 2 und 3) 62% des im Methylalkohol vorhandenen Kohlenstoffs zu CO verbrannt werden. Ein Vergleich von Spalte 6 und 7 in der Tabelle zeigt ferner, dass auch der Wasserstoff vom angegriffenen CH_3OH nicht völlig zu H_2O verbrannt wird, sondern zum geringen Teil als molekularer Wasserstoff abgespalten wird. Ähnlich ist das Verhalten von Äthylalkohol.

C_6H_6 , Benzol. C_2H_2 , Acetylen. Diese beiden Kohlenwasserstoffe reagieren momentan mit Sauerstoffatomen. Bei beiden ist eine scharf abgesetzte Flammenzone beobachtbar. Die intensivere Emission

der *CH*-Banden gegenüber den *CC*-Banden verleiht der Benzolflamme eine violett-bläuliche Farbe, während die an *CC*-Banden reiche Acetylenflamme grünlicher gefärbt ist. Die Acetylenflamme ist wegen ihrer Intensität hervorzuheben. Die mit Gelbfilter gemachte Aufnahme (Fig. 2) zeigt, dass die Helligkeit der Flamme nicht hinter der

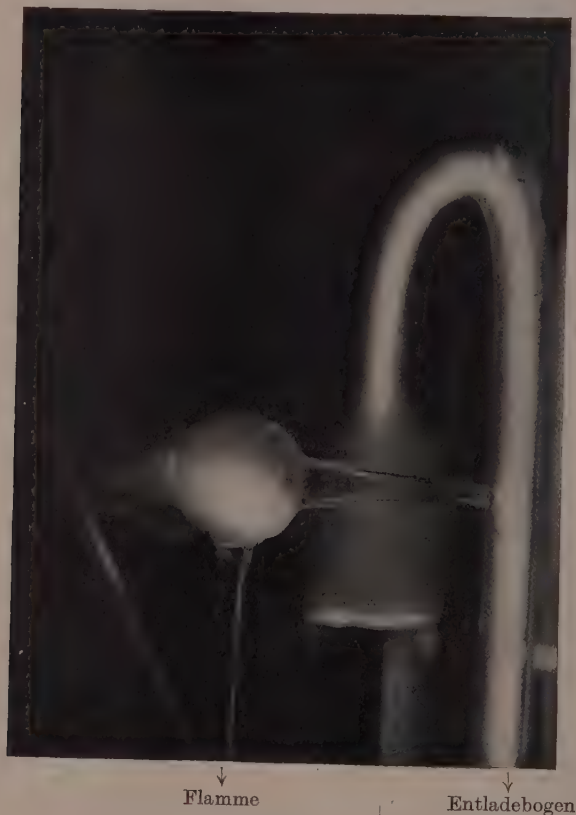


Fig. 2.

des Entladerohres zurücksteht. Ausser Nebenprodukten in ganz geringer Menge treten als Reaktionsprodukte wie bisher aus H_2O , CO_2 , H_2 und CO .

Mit Hilfe der bekannten Dissoziationswärme der Halogene und von Wasserstoff und unter Zugrundelegung einer Wärmetönung von 102 kcal für die Reaktion $H + O = OH$ wurde die Wärmetönung der

Tabelle 5. Halogenwasserstoffe.

	Umsatz bei Zimmertemperatur in Proz.	Wärmetönung der Reaktionen	Reaktions- produkte
<i>HBr</i>	100	20.000	<i>Br₂, H₂O</i>
<i>HCN</i> ¹⁾	5	17.000	<i>H₂O, CO₂, NO</i>
<i>HCl</i>	25	1.000	<i>Cl₂, H₂O</i>

Reaktion $HX + O = OH + X$, wobei X das Halogen bedeutet, berechnet (Spalte 3). Die Reaktionsfähigkeit der Halogenwasserstoffe ist aus der Tabelle ersichtlich. Die quantitativen Resultate wurden titrimetrisch ermittelt. Trotz des schnellen Umsatzes von HBr mit O -Atomen, der sicherlich nach dem Schema $HBr + O = OH + Br$ verläuft, wurde keine Emission der OH -Bande beobachtet.

$(CN)_2$, Cyan. Auch Cyan wird ähnlich wie Blausäure nur schwer von O -Atomen angegriffen. Es wurde keine scharfe Reaktionszone beobachtet, sondern ein etwa 20 cm langes violettes Leuchten, das die CN -Banden hervorrufen. An Reaktionsprodukten wurden ausser CO_2 und Wasser auch Stickoxyde beobachtet. Der Umsatz betrug etwa 4%.

H_2S , Schwefelwasserstoff. CS_2 , Schwefelkohlenstoff. Bei der leichten Oxydierbarkeit der beiden Verbindungen war eine schnelle Reaktion zu erwarten. Man erhielt in beiden Fällen die gleiche stahlblaue, sehr intensive Flamme. Das Leuchten stellte sich als strukturlos heraus. Als Reaktionsprodukte traten bei Schwefelwasserstoff S , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 und H_2O auf, und bei CS_2 auch CO und CO_2 . Der Umsatz war quantitativ.

NH_3 , Ammoniak. Ammoniak reagiert nur in langsamer Reaktion. Es konnte die Bildung von salpetriger Säure nachgewiesen werden. Ausserdem wurde in den Ausfriergefässen ein gelber Beschlag beobachtet, der etwa alle 2 Minuten selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft explodierte. Ein derartiger Körper ist nicht bekannt. Es gelang bisher nicht, seine Zusammensetzung zu ermitteln.

CCl_4 , CCl_3H , CCl_2H_2 , $CClH_3$, CH_4 . Während Methylchlorid mässig reagierte und Tetrachlorkohlenstoff nicht viel mehr als Methan angegriffen wurde, gaben Chloroform und Methylenchlorid eine schnelle

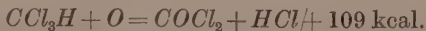
¹⁾ Bemerkenswert ist die geringe Reaktion mit HCN . Vgl. hierzu auch H. v. HARTEL und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) 11, 97. 1930.

Reaktion. Das Nachleuchten verschwand mit scharfer Grenze und eine fahle rötliche Flamme wurde beobachtet. Sie war jedoch nicht sehr hell, und es glückte nicht, sie zu spektroskopieren. Bei den Analysen wurde Phosgen in erheblicher Ausbeute erhalten. Da Tetrachlorkohlenstoff mit *O*-Atomen Phosgen und Chlor im Verhältnis 1:1 bildet, so wird die Reaktion offenbar durch folgenden Mechanismus wiedergegeben:



Fig. 3.

Hierbei substituiert 1 *O*-Atom 1 Cl_2 -Molekül. Auch die leicht und schnell verlaufende Reaktion von Chloroform kann durch eine entsprechende Austauschreaktion erklärt werden, indem hier 1 HCl abgespalten wird:



Bei der Reaktion mit Methylenchlorid sind mehrere Substitutionsmöglichkeiten gegeben. Es kann in CH_2Cl_2 durch 1 *O*-Atom H_2 , HCl und Cl_2 ersetzt werden, wobei Phosgen, $CO + HCl$ ¹⁾ bzw. COH_2 gebildet werden. Da diese Produkte, abgesehen von $COCl_2$, weiter von

¹⁾ Die Verbindung $COHCl$ ist offenbar nicht beständig und dissoziiert anscheinend im Augenblick des Entstehens in die Bestandteile $CO + HCl$.

O-Atomen angegriffen werden, so erhält man neben COCl_2 alle möglichen Reaktionsprodukte (Cl_2 , HCl , H_2O , CO_2). Bemerkenswert ist es, dass im letzten Ausfriergefäß Wasser gefunden wurde, das offenbar nur seinen Ursprung in aus CCl_2H_2 in Freiheit gesetzten Wasserstoff haben kann. Das Vermögen von *O*-Atomen 1 Molekül (HCH_2Cl_2) in den soeben besprochenen Verbindungen zu substituieren, steht im Einklang mit den Erfahrungen, die bei der Reaktion von *O*-Atomen mit Kohlenwasserstoffverbindungen gesammelt wurden. Auch hier wurde teilweise Wasserstoff durch *O*-Atome in Freiheit gesetzt, und dieser konnte im letzten Ausfriergefäß als Wasser nachgewiesen werden.

Die Spektrogramme (Fig. 3) wurden durch ein Quarzfenster mit einem Hilger-Spektrographen aufgenommen. Die Belichtungszeit betrug je 45 Minuten; nur bei Acetylen wurde eine kürzere Belichtungszeit (5 Minuten) gewählt.

1. Vergleichsspektrum <i>Hg</i>	Bandenträger
2. C_5H_{12}	<i>OH</i> (<i>CH</i> auf der Figur nicht mehr erkennbar)
3. CH_3OH	<i>OH</i>
4. CH_4	— — —
5. C_2H_2	<i>OH</i> , <i>CH</i> , <i>CC</i>
6. C_6H_6	<i>OH</i> , <i>CH</i> , <i>CC</i>
7. $(\text{CN})_2$	<i>CN</i>
8. H_2S	Kontinuum zwischen 3000 bis 4700 Å.

Der Einfluss der Wellenlänge auf die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod.

Von

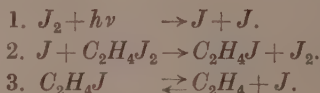
Hans-Joachim Schumacher und Gerhard Stieger.

(Eingegangen am 9. 3. 31.)

Es wird der Einfluss der Wellenlänge auf die Reaktion zwischen Jod und Äthylenjodid untersucht. Die Quantenausbeute im Bandengebiet ist erheblich kleiner als im Kontinuum. Die Quantenausbeuten für die Wellenlänge 436 zu 546 und 578 $\mu\mu$ verhalten sich wie 1:6.

Einleitung.

Die photochemische Reaktion zwischen $C_2H_4J_2$ und J_2 in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff war in einer früheren Arbeit¹⁾ eingehend untersucht worden. Als Schema für den Reaktionsverlauf hatte sich das Folgende ergeben:



Reaktion 2 hat hierbei eine Aktivierungsenergie von etwa 11.5 kcal. Als Primärprozess hat man eine Spaltung des Jodmoleküls in Atome. Es war nun gefunden worden, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich änderte, wenn man mit den Hg-Linien 405 und 436 $\mu\mu$ allein arbeitete oder noch die gelbe und grüne Quecksilberlinie mitnahm. Da aber das Verhältnis der Intensitäten von gelbem und grünem zum blauen Licht nicht bestimmt war und auch das Reflexionsvermögen des Filters, das die gelbe und grüne Linie bei den Versuchen mit blauem Licht ausblendete, nicht genau bekannt war, so konnte nicht genau angegeben werden, um wieviel die Geschwindigkeit beim Übergang vom blauen Licht zum grünen und gelben Licht abnimmt. (Die Konvergenzstelle des Jods liegt bei 4995 Å.) In der folgenden Arbeit soll dies näher untersucht werden.

Die Apparatur und die Ausführung der Versuche.

Die Apparatur ähnelte der früher beschriebenen. Als Lichtquelle diente eine Hg-Lampe von Heraeus, Hanau, die bei etwa 150 Volt und 2.5 Amp. brannte. Sie wurde in End on-Stellung verwendet. Das

¹⁾ H. J. SCHUMACHER und E. O. WIGG, Z. physikal. Ch. (B) 11, 45. 1930.

Licht wurde durch einen grossen Glaskondensor konvergent und durch eine zweite Linse parallel gemacht. Durch geeignete Blenden und Filter wurde ein paralleles Lichtbündel von gewünschter Grösse und Wellenlänge herausgenommen. Als Reaktionsgefässe dienten kleine Glaszylinder von einer Dicke von 28·5 mm und einem Durchmesser von 45 mm (etwa 45 cm³ Inhalt) aus Jenaer Glas mit aufgeschmolzenen planen Wänden. Sie besaßen einen Fortsatz nach oben von etwa 25 cm Länge und 8 mm Durchmesser. Die Gefässe befanden sich in einem Wasserthermostaten mit Glasfenstern. Die Temperatur war stets annähernd die des siedenden Wassers, 99·2 bis 99·4° C. Die Gefässe waren natürlich während der Versuche zugeschmolzen.

Die Energie wurde mittels einer MOLLschen Flächenthermosäule gemessen, die sich in einem mit Quarzfenster versehenen wasserdichten Blechkasten befand. Die Thermosäule befand sich während der Energiemessungen, die stets bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden, im Thermostaten. Da das Licht bei den verwendeten Jodkonzentrationen annähernd quantitativ absorbiert wurde, so war eine etwaige Änderung des Absorptionskoeffizienten vom Jod mit steigender Temperatur ohne wesentliche Bedeutung. Als Galvanometer diente ein solches von Hartmann & Braun, dessen Ausschläge mit einem Fernrohr abgelesen wurden. Obwohl für unsere Zwecke nur relative Intensitäten von Interesse waren, so war, um den Anschluss an frühere Messungen zu erhalten, die Thermosäule doch geeicht worden, und zwar mit einer von dem Bureau of Standards gelieferten und geeichten Kohlenfadenlampe¹⁾.

Die Versuchs- und Analysenmethode war die gleiche wie die in der früheren Arbeit beschriebene. Das Äthylenjodid und der Tetrachlorkohlenstoff waren ebenfalls nach der dort angegebenen Methode gereinigt worden. Die Dunkelreaktion war durch gesonderte Versuche bestimmt worden. In den späteren Angaben über die Lichtreaktion ist die hierdurch bedingte Korrektur bereits angebracht.

Die Filter: Es wurden Versuche mit der Linie 436 (Filter I), 546 + 578 (Filter II), 546 (Filter III) und 578 $\mu\mu$ (Filter IV) gemacht.

Filter I: 5 mm dicke Bleiglasplatte + 3 cm Schicht von 5 g $NiCl_2$ in 200 cm³ H_2O .

¹⁾ Die in der früheren Arbeit (H. J. SCHUMACHER und E. O. WILG, loc. cit.) angegebene Quantenausbeute ist um den Faktor 2 zu gross. Beim Mitteln über die Intensität war ein solcher Faktor ausgeschlossen worden. Für die späteren Ergebnisse ist dies ohne wesentliche Bedeutung.

Filter II: 1 cm Schicht einer Lösung von 0.5 g Methylorange in $1000 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

Filter III: 5 cm Schicht einer bei 20°C gesättigten Kaliumbichromatlösung.

Filter IV: 3.2 cm Schicht einer Lösung von 30 g Neodym-ammonnitrat in $150 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ + 1 cm Schicht einer Bichromatlösung von 1.25 g in $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

In den folgenden Tabellen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, λ die Wellenlänge in $\mu\mu$, T die Temperatur in Grad Celsius und U die in 5 cm^3 Lösung unter den angegebenen Bedingungen nach t Minuten Belichtungszeit ausgeschiedene Jodmenge in $1/200$ norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Die U -Werte sind auf gleiche Zeiten, $t = 100$ Minuten, gleiche absorbierte Energie. $J_{\text{abs}} = 100$ Skalenteile am Galvanometer, und auf gleiche Konzentration von $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$, 1 g in 100 cm^3 Lösung bei 20°C , umgerechnet.

Tabelle 1 (Serie 1).

Nr.	λ	T	U
4	546 + 578	99.4	5.0
7	436	99.4	30.8
8	436	99.4	29.0
11	436	99.1	34.8
9	546 + 578	99.4	5.24
10	546 + 578	99.4	5.71
12	546 + 578	99.1	5.16
13	546 + 578	99.2	5.83

Mittel: $U_{436} = 31.5$.

Mittel: $U_{546 + 578} = 5.40$

Tabelle 2 (Serie 2).

Nr.	λ	T	U
14	436	99.2	34.2
15	436	99.2	38.6
21	578	99.3	7.62
22	578	99.3	7.72
23	546	99.3	7.11
24	546	99.3	6.69

Mittel: $U_{436} = 36.4$.

Mittel: $U_{546} = 6.90$.

Mittel: $U_{578} = 7.67$.

Um aus den Mittelwerten der U , die sich ja auf die gleiche absorbierte Energie beziehen, auf die relativen Quantenausbeuten schliessen zu können, muss man die U -Werte noch durch die Wellenlängen dividieren. Man erhält dann aus Serie 1 für das Verhältnis der Quantenausbeuten $E_{436}:E_{578} = 7.50:1$ und aus Serie 2 $E_{436}:E_{546} = 6.60:1$ und $E_{436}:E_{578} = 6.30:1$. Die Verschiedenheit der Werte aus den Versuchen von Serie 1 und 2 beruht einmal auf der nicht sehr grossen Versuchsgenauigkeit, die nur $\pm 10\%$ beträgt, dann vielleicht auch darauf, dass Filter II etwas unwirksames rotes Licht durchgehen lässt.

Auf jeden Fall sieht man aus den Versuchen mit aller Deutlichkeit, dass im Bandengebiet die Quantenausbeute erheblich absinkt,

dass sie bei $\lambda = 546$ und $578 \mu\mu$ nur noch $\frac{1}{5} - \frac{1}{7}$ der Quantenausbeute bei $\lambda = 436$ beträgt. (Das Jodkontinuum beginnt bei 4995 \AA .) Der Unterschied für die beiden Wellenlängen 546 und $578 \mu\mu$ liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse besagen, dass das durch Lichtabsorption ($\lambda = 546$ und $578 \mu\mu$) angeregte Jodmolekül unter den Versuchsbedingungen seine Energie in den meisten Fällen abgibt ohne zu dissoziieren. Bei den herrschenden Konzentrationen (etwa 10 Mole/Liter) kommt Strahlung nicht in Frage, die Energieabgabe des angeregten Moleküls wird stets durch Stoss erfolgen. Ob das angeregte Jodmolekül beim Stoss in normale Jodatome zerfällt oder ob es nur zerfallen kann, wenn es so viel Energie aufgenommen hat, um in einen Zustand zu gelangen, der einem solchen jenseits der Konvergenzstelle entspricht, lässt sich aus den Versuchen nicht ersehen.

Die thermische Dissoziationsenergie des Jods beträgt etwa 36 kcal . Die Anregungsenergie entsprechend den Wellenlängen 546 und $578 \mu\mu$ (51.9 bzw. 49.1 kcal) ist erheblich. Ein Zerfall durch Stoss in 2 normale Jodatome ist also energetisch stets möglich.

Die Energiedifferenzen zwischen 4995 \AA (Konvergenzstelle) und 5460 \AA und 5780 \AA betragen 4.8 bzw. 7.6 kcal . Nimmt man an, dass beim Stoss mit einem Tetrachlorkohlenstoffmolekül auch innere Energie übertragbar ist, so ersieht man unter Berücksichtigung der zahlreichen Freiheitsgrade und der Temperatur, dass der fehlende Energiebetrag innerhalb weniger Stösse zur Verfügung steht.

Von Jöst¹⁾ war die Ausbeute der HBr -Bildung in Abhängigkeit von der Wellenlänge untersucht worden. Er hatte ebenfalls mit den Linien 546 und $578 \mu\mu$ gearbeitet (die Konvergenzstelle des Br_2 liegt bei 5107 \AA) und gefunden, dass sich die Quantenausbeute nur wenig ändert. Sie sinkt auf annähernd die Hälfte gegenüber dem Kontinuum. Infolge der geringen Konzentration und der Einfachheit der Moleküle kommt hier eine Aufnahme von Energie, die gross genug wäre, um das angeregte Brommolekül über die Konvergenzstelle zu bringen, nicht in Frage. Da eine Reaktion $Br'_2 + H_2 \rightarrow HBr + H + Br$ aus energetischen Gründen auch nicht in Frage kommt, so folgt aus

1) W. Jöst, Z. physikal. Ch. **134**, 92. 1928.

den Ergebnissen von JOST, dass unter seinen Versuchsbedingungen das angeregte Brommolekül fast bei jedem Stosse in 2 normale Bromatome zerfällt.

Zusammenfassung.

Es wird die Abhängigkeit der Quantenausbeute der Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Im Bandengebiet geht die Reaktion erheblich langsamer vonstatten als im Kontinuum. Für die Wellenlängen 546 und 578 $\mu\mu$ beträgt der Faktor etwa ein Sechstel gegenüber der Geschwindigkeit im Kontinuum. Die Ergebnisse werden diskutiert.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Beziehungen zwischen Konstitution und Spektren der Porphyrine.

Von

Harry Hellström.

(Aus dem Biochemischen Institut der Universität Stockholm.)

(Mit 3 Figuren im Text und 5 Abb. auf einer Tafel.)

(Eingegangen am 21. 2. 31.)

1. Einleitung. 2. Beschreibung einer Methode zur Messung der Absorptionsbanden und der Apparatur für die Herstellung der Fluoreszenzspektren. 3. Eine Übersicht über die chemische Struktur und die Spektraltypen der Porphyrine. 4. Beschreibung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Porphyrine. 5. Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsbanden. 6. Eine Übersicht der Methenspektren. 7. Diskussion über die Entstehung der Porphyrinspektren. 8. Zusammenfassung.

Einleitung.

Die Lösungen organischer Stoffe geben bekanntlich meistens Spektren, die durch eine relativ kleine Anzahl oft sehr breiter und verwaschener Banden ausgezeichnet sind. Solche Spektren sagen nicht viel über die Konstitution der Moleküle aus. Doch sind schon längst Versuche gemacht, Gesetze zu finden, die das Verhalten des Spektrums in bezug auf die Veränderungen im Molekül erklären könnten. Etwas weiter scheint man durch Untersuchung organischer Verbindungen in Dampfform zu gelangen. Auf diesem Wege hat z. B. HENRI¹⁾ Linienserien im Spektrum gefunden und daraus die Trägheitsmomente zu berechnen versucht. Obwohl man noch keine näheren Schlüsse über die Entstehung des Spektrums der komplizierten organischen Moleküle ziehen kann, scheint es jedoch nicht ohne Wert zu sein, die Eigenschaften solcher Spektren auch von gelösten Stoffen eingehender zu studieren. Die Bedingung einer exakten Messung der Wellenlängen ist allerdings in diesem Falle niemals erfüllt, was eine Untersuchung sehr erschwert, es gibt aber Stoffgruppen, die in dieser Hinsicht besonders günstig sind.

Die Spektren der Porphyrine sind durch ihren Reichtum an verhältnismässig scharfen Banden ausgezeichnet. Sie sind daher für eine Untersuchung geeignet, weil sie so viele Variationsmöglichkeiten im

1) HENRI, C. r. 174, 177. 1922.

Molekül besitzen und die chemische Konstitution von H. FISCHER so weitgehend geklärt ist.

Da schon durch andere Forscher, besonders H. FISCHER, die Porphyrinspektren genau gemessen sind, um sie ausser durch die übrigen physikalischen Konstanten noch durch die Spektren zu charakterisieren, so ist die Absicht in dieser Arbeit nur auf einige Einzelheiten in den Spektren hinzuweisen und besonders die Beziehungen der Fluoreszenzeigenschaften zur Konstitution zu berücksichtigen.

Methodik.

Die verwendeten Substanzen waren eine Anzahl Porphyrine mit verschiedenen Seitenketten, wie Ätioporphyrin, Meso-, Deutero- und Protoporphyrin. Zum Vergleich wurden auch einige Methene und eine Pyrroldcarbonsäure untersucht¹⁾. Die meisten Spektren wurden in einem Zeiss-Gitterspektrographen visuell ausgemessen; nur einige wurden photographiert und das Spektrum auf der photographischen Platte in Form einer Photometerkurve ausgewertet. Es zeigte sich nämlich, dass infolge Kontrastwirkung bei der visuellen Messung schmale Banden, die sehr eng aneinander lagen, für das Auge als gut abgegrenzte Banden erschienen, während sie in der Photometerkurve nur als kleine Ausbuchtungen sichtbar wurden; d. h. sie lieferten keine einzelne Maxima. — In einem Falle, wo man diese Kontrastwirkung zur Hilfe nimmt, stört der Index (das Haarkreuz) auf dem man einstellt. Um dies zu vermeiden wurde eine Einrichtung am Spektrographen etwas abgeändert. Er ist mit einem Spalt auf dem vorderen Teil des Fernrohres versehen, der bei Beleuchtung ein rechteckiges Bild im Gesichtsfeld gibt. Davon wurde soviel abgeschirmt, dass ein spaltförmiges Bild von derselben Breite wie die Banden erscheint. Durch Verstellen des Beleuchtungsspiegels für den Spalt konnte der Index beliebig geschwächt werden. Natürlich ist für die Weiterbehandlung der Banden (z. B. die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten) nur die objektive Darstellung massgebend. Die Wellenlängentrommel ist in Å geteilt und lässt eine Schätzung auf $\frac{1}{10}$ Å zu. Wegen der geringen Schärfe der Banden kann jedoch höchstens auf 1 Å abgelesen werden, besonders in den Bandengruppen können grosse Fehler bis auf 10 Å in Parallelbestimmungen vorkommen.

¹⁾ Herrn Geheimrat Prof. HANS FISCHER danke ich auch hier bestens für die mir zur Verfügung gestellten Präparate.

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einer RAMAN-Apparatur aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe, deren Licht mit Hilfe eines elliptischen Spiegels und einer Zylinderlinse im Bestrahlungsgefäß konzentriert wurde (Fig. 1). Besonders die Linse erhöht die Stärke des Streulichtes beträchtlich. Um dieses Licht noch mehr zu verstärken, war die rückwärts liegende Wand des Gefäßes versilbert, wodurch das Primärlicht gegen die Mitte des Rohres zurückreflektiert wurde. Diese Apparatur besitzt eine so grosse Lichtstärke, dass eine Expositionszeit von 15 bis 30 Minuten ausreichte, um das Fluoreszenzspektrum in genügender Stärke zu erhalten.

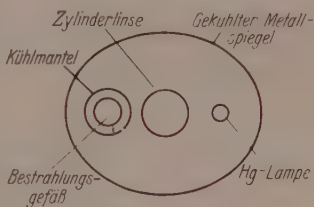


Fig. 1.

Chemische Struktur und Spektraltypen.

Hier soll zuerst eine kleine Übersicht über die Porphyrinstruktur und das allgemeine Aussehen der Porphyrinspektren gegeben werden, wie sie in der Literatur angegeben sind¹⁾.

Für die Porphyringruppe ist die Verkettung von vier Pyrrolkernen durch vier Methinbrücken charakteristisch (Fig. 2). Die in Figur mit *A* und *B* bezeichneten Seitenketten charakterisieren dann die verschiedenen Porphyrine. Wenn sowohl *A* als *B* eine Äthylgruppe bedeutet, so hat man Ätioporphyrin vor sich. In Meso-, Deutero- und Protoporphyrin bezeichnet *B* die Gruppe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, *A* bzw. C_2H_5 , *H*, CHCH_2 . Die Porphyrine können mit Säuren Salze geben, die carboxylhaltigen vereinigen sich auch mit Basen. Sie vereinigen sich weiter mit Metallen unter Bildung von Komplexverbindungen, die schon in starken Säuren wieder in Porphyrin und Metallsalz zerfallen.

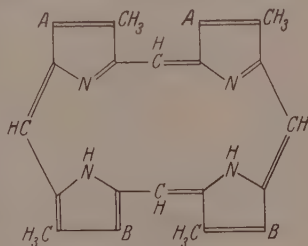


Fig. 2.

Die Spektren der Porphyrine kann man in drei Typen einteilen: Den neutralen, sauren und alkalischen Typus, je nachdem die Porphyrine in neutralen, sauren oder alkalischen Lösungsmitteln gelöst

¹⁾ Für freundliche Hinweise möchte ich auch hier Herrn Dr. K. ZEILE bestens danken.

sind. Die neutralen Spektren sind alle von demselben allgemeinen Typus: Eine ziemlich gut begrenzte Bande im Rot, zwei diffuse Banden im Grün und eine breite Bande im Blau. Durch Veränderungen in den Seitenketten erleiden die Absorptionsspektren keine prinzipiellen Änderungen, sondern nur mehr oder weniger grosse Verschiebungen. Die sauren Spektren sind sehr veränderlich. Nur in starken Säuren liefern die Porphyrine einen einheitlichen Spektraltypus: Zwei Banden, wovon die eine im Orange oder Gelb, die andere und stärkere im Grün liegt. Die essigsäuren Lösungen geben Spektren mit mehreren ungefähr gleichstarken Banden. Die alkalischen Spektren gleichen mehr den neutralen; sie sind aber sehr verwaschen und im allgemeinen rotwärts verschoben.

Die Porphyrinspektren.

Der neutrale Typus: Eine nähere Untersuchung des Porphyrinspektrums zeigt, dass einige der Banden „Struktur“ besitzen. Diese Struktur tritt nur dann hervor, wenn Schichtdicke und Konzentration geeignet gewählt werden. In grosser Konzentration werden auch sehr schwache Banden sichtbar, so dass im günstigsten Falle bis zu 20 Banden gemessen werden können. Ihre Breiten sind alle ungefähr gleich und betragen auf der halben Höhe des Gipfels in der Photometerkurve gemessen ungefähr 25 Å. In der Tabelle 1 sind die Messresultate für einige Porphyrine in Ätherlösung mitgeteilt. Aus der Tabelle geht hervor, dass die spektralen Veränderungen relativ klein sind im Vergleich der Bandenbreite. Unter den hier aufgeführten Porphyrinen zeigt das Protoporphyrin mit zwei ungesättigten Seitenketten die grösste Abweichung. Hier macht sich auch eine Bandenverbreiterung besonders bemerkbar. Im ultravioletten Gebiet liegen zwei breite Banden von grosser Intensität, die für Ätioporphyrin den Werten 3687 und 3922 Å zukommen. Fig. 1, Tafel 1 zeigt die Spektren von Ätio- und Deuteroporphyrin in Ätherlösung.

Alle bisher untersuchten Porphyrine zeigen eine rote Fluoreszenz. Wie das charakteristische Porphyrinspektrum scheint auch die Fluoreszenz eng mit dem Vorhandensein des Porphyrinringes zusammenzuhängen. Sie tritt sowohl in ätherischer als auch in saurer und alkalischer Lösung auf, nicht aber in den Metallkomplexverbindungen. (Ein Ätioporphyrin-Cu-Komplexsalz, das ich in kleinem Massstabe hergestellt habe, zeigte eine schwache Fluoreszenz, die jedoch von nicht umgesetztem Porphyrin herrührte, da in sehr dicker Schicht der Rotstreifen des Porphyrins noch sichtbar war. Die Fluoreszenzeigenschaft

Tabelle 1.

Nr.	Ätherlösung von							
	Ätioporphyrin		Deuteroporphyrin		Mesoporphyrin		Protoporphyrin	
	λ in Å	ν	λ in Å	ν	λ in Å	ν	λ in Å	ν
19	4825	20720	4816	20758	4830	20698	4882	20478
18	4874	20511	4858	20566	4878	20494	4928	20287
17	4925	20299	4916	20336	4930	20278	4975	20095
16	4981	20071	4970	20115	4986	20051	5038	19844
15	5029	19879	5015	19935	5035	19855	5097	19614
14	5071	19714	—	—	5078	19688	—	—
13	5148	19420	—	—	5154	19397	—	—
12	5212	19181	5203	19214	5218	19159	—	—
11	5255	19024	5242	19071	5263	19095	5330	18757
10	5298	18870	5291	18895	5304	18848	5360	18652
9	5355	18659	—	—	5363	18641	—	—
8	5452	18336	—	—	5458	18317	—	—
7	5593	17874	5578	17926	5600	17852	—	—
6	5675	17616	5661	17660	5683	17591	5765	17341
5	5742	17411	5730	17447	5750	17387	5831	17145
4	5790	17266	—	—	5797	17246	—	—
3	5961	16771	5950	16802	5969	16749	6049	16527
2	6123	16330	6108	16367	6135	16295	—	—
1	6222	16068	6214	16186	6233	16039	6328	15798

gibt ja eine empfindliche Methode, um schon winzige Mengen nachzuweisen.) Eine Ausnahme macht Chlorophyll, das Magnesium komplex an dem Stickstoff des Porphyrinkernes gebunden enthält und doch starke Fluorescenz zeigt.

Fluoreszenzspektren wurden von Mesoporphyrin in Ätherlösung und in salzsaurer Lösung aufgenommen und sind in Fig. 4 bzw. 3, Tafel 1 wiedergegeben. Die Wellenlängenzahlen sind in der Tabelle 2 angeführt. Die Emissionsbanden gleichen den Absorptionsbanden in

Tabelle 2.

Fluoreszenzspektrum von Mesoporphyrin in					
Äther			HCl		
λ in Å	ν	Int. ¹⁾	λ in Å	ν	Int. ¹⁾
5975	16710	1	5987	16698	10
6125	16310	3	6157	16237	5
6245	16010	10	6530	15310	8
6355	15730	3			
6525	15320	5			
6750	14800	3			
> 7700	< 13000	5			

¹⁾ Geschätzte Intensität in willkürlichen Einheiten 10:1.

bezug auf Schärfe. In der Reproduktion sind das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum übereinander reproduziert, wodurch die Korrespondenz der beiden Spektren deutlich hervorgeht. Der erste Rotstreifen im Absorptionsspektrum entspricht der stärksten Fluoreszenzbande. Die zwei kurzwelligeren Fluoreszenzbanden fallen mit den zwei folgenden Absorptionsbanden zusammen. Weiter entsprechen die drei Banden von grösserer Wellenlänge Spiegelbildern von den Absorptionsbanden 2, 3 und 4, wenn die Spiegelebene in den ersten Rotstreifen des Absorptionsspektrums gelegt wird¹⁾.

Tabelle 3.

Mesoporphyrin in 25% <i>HCl</i>		
λ in Å	ν	Intensität ²⁾
4018	24881	20
5040	19836	1
5105	19583	1
5250	19042	1
5460	18310	6
5520	18111	6
5710	17508	3
5920	16887	3

Der saure Typus: Das salzsaure Mesoporphyrin gibt einen aus vier ziemlich starken und wenigstens drei sehr schwachen (in der Figur nicht sichtbaren) Streifen bestehendes Absorptionsspektrum (Fig. 2, Tafel 1) Tabelle 3. Im Vergleich mit dem neutralen Typus sind die Banden viel breiter, mehr verwaschen und der sichtbare Teil blauwärts verschoben. Die zwei stärksten liegen sehr eng aneinander, so dass die Begrenzung jeder der beiden Streifen nur schwach angedeutet ist. Die Absorptionsstelle im Ultraviolett, die in den neutralen Spektren flach verläuft, wird in der sauren Lösung schärfer begrenzt und gegen die längeren Wellen verschoben. Das Fluoreszenzspektrum ist auch in demselben Masse wie das Absorptionsspektrum gegen Blau verschoben. Die Rotverschiebung des Emissionsspektrums gegen das letztere macht sich mehr bemerkbar in dem sauren Mesoporphyrinspektrum wie im Ätherspektrum. Bemerkenswert ist das Verhalten

¹⁾ Leider ist mir eine Arbeit von AHARONI und DHÉRE (C. r. **190**, 1499 bis 1501. 1930) entgangen, in der über ein Fluoreszenzspektrum von Ätioporphyrin berichtet wird. Dass sie viel mehr Banden von kürzerer Wellenlänge gefunden haben, dürfte wohl durch die verschiedene Erregungslichtquelle erklärt werden können (vgl. S. 355).

²⁾ In Einheiten 20 ; 1 angegeben.

der Bandenintensitäten bei der Emission und Absorption. Während im Ätherspektrum der erste Rotstreifen einer der intensivsten ist, so ist in der *HCl*-Lösung die der stärksten Emissionsbande entsprechende Absorptionsbande sehr schwach.

Die alkalischen Spektren sind wegen der Unschärfe der Banden noch nicht in Angriff genommen. Hier sollen nur die Messresultate für Mesoporphyrin in verdünntem *KOH* mitgeteilt werden.

Mesoporphyrin in *KOH*.

λ in Å
4940—5120
5120—5200
5356—5510
5626
5668
5750
6175
6296

Die alkalischen Lösungen zeigen auch eine rote Fluorescenz. An dieser Stelle soll die interessante Beobachtung von H. FINK¹⁾ mitgeteilt werden, dass die Stärke der Fluorescenz von p_H abhängig ist und in der Nähe des isoelektrischen Punktes ein Minimum besitzt, und weiter auch die Lage der Seitenketten zueinander auf die Form der p_H -Fluorescenzkurve grossen Einfluss ausübt.

Temperatureffekt.

Ein Einfluss der Temperatur ist von FISCHER beobachtet worden²⁾. Bei Temperatursteigerung findet eine Bandenverschiebung nach Rot statt. Um die Erscheinung deutlich hervorzubringen, wurde Ätioporphyrin in geschmolzenem Paraffin gelöst und bei verschiedenen Temperaturen photographiert. Dabei konnte teils eine geringe Bandenverbreiterung, teils eine kräftige Rotverschiebung beobachtet werden. Fig. 5, Tafel 1 zeigt einen dieser Versuche, in dem die Temperatur von 55° bis 220° gesteigert wurde (vgl. Tabelle 4). Hervorzuheben ist das besondere Verhalten der Banden. In den vorher besprochenen Fällen einer Bandenverschiebung (durch verschiedene Seitenketten) zwischen Ätioporphyrin und Protoporphyrin sind die Differenzen der korrespondierenden Banden in Frequenzeinheiten gerechnet innerhalb der Ablesungsfehler konstant. Der durch die Temperatur hervor-

¹⁾ H. FINK, Bioch. Z. **211**, 65. 1929. Naturw. **18**, 16. 1930.
473, 225. 1929.

²⁾ Lieb. Ann.

gerufene Effekt zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Wellenlänge, indem die grösste Verschiebung dem Rotstreifen zukommt, und dann für die folgenden Banden mit abnehmender Wellenlänge die Differenzen abnehmen.

Tabelle 4.

Ätioporphyrin in geschmolzenem Paraffin				
bei 55°		bei 165°		Differenz
λ in Å	ν	λ in Å	ν	$\Delta \nu$
5286	18913	5296	18887	36
5696	17551	5728	17453	98
6253	15908	6296	15879	109

Die Methenspektren.

Die oben beschriebenen Spektren beziehen sich alle auf Porphyrine, d. h. vier Pyrrolkerne durch Methinbrücken zu einem Porphyrinring vereinigt. Von besonderem Interesse ist dann auch das spektroskopische Verhalten der Methene, die aus zwei durch eine Methingruppe verknüpften Pyrrolkernen bestehen. Sie entsprechen also einem halben Porphyrinmolekül. Diese Verbindungen, deren Farbe im festen Zustande sehr wechselt (von dunkelrot bis hellgelb), geben alle hellgelbe Lösungen, von denen einige grüne Fluoreszenz zeigen. Wie bei den Porphyrinen ändert sich das Spektrum wenig mit Änderungen in den Seitenketten; die Verschiebungen sind doch hier etwas grösser. Sie geben eine einzige Bande im Gebiet 4400 bis 3900 Å, die sehr intensiv ist. In salzsaurer Lösung wird diese Bande wie die ultraviolette Bande bei den Porphyrinen schärfer begrenzt und zeigt in gewissen Fällen eine Tendenz zur Aufspaltung in zwei. Die Methene sind im übrigen Teil des sichtbaren Spektrums sowie im Ultraviolett durchlässig. Hier soll auch ein Spektrum von einer Pyrrolcarbonsäure (3, 4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol) erwähnt werden. Sie gibt in Ätherlösung eine breite Bande von grosser Intensität bei 2700 Å.

Das Molekül ist so kompliziert, dass Schlüsse in bezug auf den Mechanismus der Bandenerzeugung nicht ohne weiteres gezogen werden können. Wenn auch gewisse Regelmässigkeiten aufzutreten scheinen, so können sie von einem Zufall bedingt sein und die Richtigkeit einer Deutung in der einen oder anderen Richtung ist ziemlich zweifelhaft. Wenn ich hier trotzdem eine Deutung der Messergebnisse vorschlage, bin ich mir der oben erwähnten Unsicherheit ganz bewusst.

Die in Fig. 3 gegebene Darstellung eines Bandenschemas bezieht sich auf die Ätherlösung des Mesoporphyrins. Die fünf ersten Banden werden hier wohl zweckmässig als Grundbanden und ihre Schwingungszahlen als Grundfrequenzen bezeichnet. Die weiteren Banden 6 bis 19 lassen sich dann als Kombinationsbanden erklären. Aus der Figur sieht man, dass zu jeder der fünf Grundbanden zwei Kombinationsbanden gehören, die eine mit einer Frequenz von ungefähr 1600, die andere ungefähr 2900 bis 3040. Eine noch höhere Kombinationsfrequenz (3300) kann zwischen den Banden 1, 3, 4, 5 und 13, 16, 18, 19 angenommen werden. Die genannten Frequenzdifferenzen 1600 und 3000 treten hier fünfmal auf. Man könnte sie folglich als Schwingungen gewisser Gruppen des Moleküls im Sinne des RAMAN-Effektes

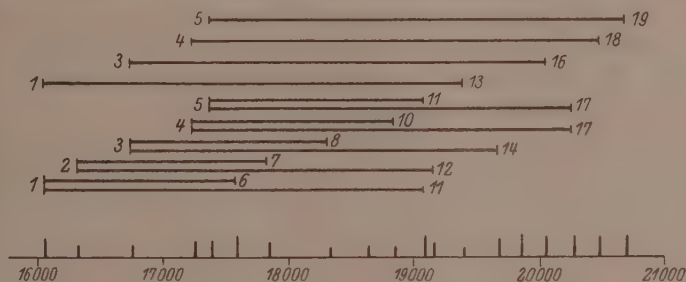


Fig. 3.

auffassen. Auffallend ist die nahe Übereinstimmung mit der für die $C-H$ -Gruppe als charakteristisch angenommene Frequenz 2900 bis 3000, die in verschiedenen Verbindungen etwas verschieden ist. Im Benzol findet man die Frequenz 3050, in den aliphatischen Verbindungen 2890 bis 2920. Die Frequenz 1600 stimmt mit derjenigen einer doppelten Kohlenstoffbindung überein. Endlich kann die Frequenz 3300 der $N-H$ -Gruppe zugeordnet werden. Es ist dann sehr naheliegend anzunehmen, dass eben die Methinbrücken die schwingungsfähigen $C-H$ -Gruppen sind, die die Kombinationsbanden zwischen 2900 bis 3000 liefern. Von den vier Stickstoffatomen sind zwei mit Wasserstoffatomen verbunden, welche die Frequenz 3300 liefern könnten. Schwieriger ist es die Frequenz 1600 zu erklären. Es gibt zwar mehrere Doppelbindungen im Molekül, die jedoch wahrscheinlich nicht in Frage kommen, da man sonst erwarten müsste, dass auch die einfachen Bindungen auftreten würden. Eine Möglichkeit

wäre, die zwei Kohlenstoffdoppelbindungen in einem der vier Pyrrolkerne, die direkt mit Kohlenstoff im Porphinring verbunden sind, für die Frequenz verantwortlich zu machen.

Die Frage ist weiter, wie die fünf Grundbanden erklärt werden können. Im allgemeinen rühren Absorptionsbanden im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums von Elektronensprüngen her, die von der Rotation überlagert sind. Das Gebiet der reinen Rotationsbanden ist hauptsächlich das langwelligste Ultrarot. Man sollte folglich vermuten, dass die oben genannten fünf Banden Elektronenschwingungsbanden wären. Es liegt aber auch eine andere Möglichkeit vor. Das charakteristische Spektrum eines Porphyrins ist immer eine Eigenschaft des Porphinringes. Grosse Veränderungen des Spektrums kommen nur bei Eingriffen im Porphinkern vor. Man kann annehmen, dass je zwei Atome des Ringes Schwingungen gegeneinander ausführen. Wegen des symmetrischen Baues sollen alle Schwingungen in derselben Phase sein, wodurch die einzelnen Schwingungsquanten sich zu einem verhältnismässig grossen Lichtquant addieren, der als Fluoreszenzband oder Absorptionsstreifen auftritt, je nachdem das Molekül von dem erregten Zustande in den Grundzustand übergeht oder erregt wird. Die vier übrigen viel schwächeren Grundbanden können durch die verschiedenen Valenzbetätigungen der *N*-Atome entstehen.

Die intensive Absorptionsstelle im Ultraviolett würde dagegen aus einem nicht aufgelösten Bandensystem bestehen, die von einem Elektronensprung herrühre. Diese würde weiter dem Methenspektrum und die Absorptionsstelle der Pyrrolcarbonsäure entsprechen. In diesem Falle wäre jene Absorption auf das konjugierte System des Pyrrolkerns zurückzuführen.

Die eben angeführten Betrachtungen über die Einteilung des Spektrums in Grundbanden und Kombinationsbanden werden dadurch gestützt, dass im Fluoreszenzspektrum bisher nur Banden entsprechend den ersteren gefunden wurden. Im folgenden wird systematisch mit monochromatischem Licht von den Wellenlängen, die den Absorptionsbanden entsprechen, gearbeitet. Durch einen einfachen Versuch kann gut gezeigt werden, wie eben die absorbierten Wellenlängen die Fluoreszenz erregen. Wird ein starkes Spektrum auf eine Küvette projiziert, die eine Ätherlösung von Porphyrin enthält, so beobachtet man senkrecht gegen den Strahlengang das ganze Absorptionsspektrum als rot fluoreszierende Banden.

Zusammenfassung.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren einiger Porphyrine wurden in Ätherlösung und salzsaurer Lösung untersucht. Es wurde darauf hingewiesen, dass einige breite Banden als Bandengruppen von mehreren dicht aneinander liegenden Banden aufgefasst werden können. Der Einfluss der Temperatur auf das Absorptionsspektrum von Ätioporphyrin in geschmolzenem Paraffin wurde untersucht. Der allgemeine Charakter der Methenspektren wurde zum Vergleich mit den Porphyrinspektren besprochen. Weiter wurde eine Deutung der Porphyrinspektren diskutiert.

Über die Temperaturabhängigkeit katalytisch beschleunigter Folgereaktionen.

Von

H. Dohse.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 3. 31.)

Es wird theoretisch der Verlauf einer heterogenen zweistufigen Folgereaktion untersucht und das zu erwartende Temperaturdiagramm angegeben.

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden, dass der Methanolzerfall an Zinkoxyd eine Folgereaktion ist, die in zwei Stufen verläuft¹⁾. Trägt man bei einstufigen katalytischen Reaktionen, die nach der nullten Ordnung verlaufen, den Logarithmus der umgesetzten Menge gegen $\frac{1}{T}$ auf, so resultiert wegen der Gültigkeit der ARRHENIUSschen Gleichung

$$\frac{d \log c}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \log k}{d \frac{1}{T}} = -\frac{Q}{R}$$

eine gerade Linie. Hierin bedeutet c die in der Zeiteinheit zersetzte Menge, k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Q die Aktivierungswärme. Wir zeigten nun rein schematisch und qualitativ, dass im Falle einer Folgereaktion beim Auftragen von $\log c$ gegen $\frac{1}{T}$ keine gerade, sondern eine gegen den Nullpunkt des Koordinatensystems konkav gebogene Linie resultiert²⁾. Da dies ein Kennzeichen für heterogene Folgereaktionen ist, die wir wahrscheinlich bei den meisten komplizierten katalytischen Prozessen vor uns haben, scheint es uns nicht unwichtig, die Temperaturabhängigkeit dieser Prozesse kurz etwas genauer zu untersuchen und rein theoretisch die Charakteristika der Kurven zu zeigen, die man auf Grund der bisherigen Vorstellungen über Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten hat.

Wir stellen uns folgende ideale katalytische Reaktion vor, die im wesentlichen mit dem von uns untersuchten Methanolzerfall übereinstimmt:

In dem Gase \mathfrak{A} befindet sich eine gewisse Menge Kontakt. \mathfrak{A} wird von den aktiven Stellen dieses Kontaktes so stark adsorbiert, dass

¹⁾ H. DOHSE, Z. physikal. Ch. (B) 8, 159. 1930.

²⁾ Loc. cit., S. 164.

immer alle Zentren besetzt sind. Dieses adsorbierte \mathfrak{A} zerfällt monomolekular in \mathfrak{B} . \mathfrak{B} bleibt weiterhin an den aktiven Stellen adsorbiert und zerfällt alsdann weiter monomolekular in C . C hat nun eine so geringe Adsorptionsaffinität zum Kontakt, dass es sofort nach dem Entstehen ersetzt wird durch eine \mathfrak{A} -Molekel aus dem Gasraum oder aus der inaktiven Oberfläche. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion



sei a und für die Reaktion



sei b . Die Zahl der aktiven Stellen sei z . Die Konzentration von \mathfrak{A} am Kontakt sei A , die von \mathfrak{B} sei B . Dann lauten die Differentialgleichungen¹⁾ der Geschwindigkeit

$$\begin{aligned} \left| -\frac{dA}{dt} \right| &= aA = \left| +\frac{dB}{dt} \right| \\ \left| -\frac{dB}{dt} \right| &= bB = \left| +\frac{dC}{dt} \right| = \left| +\frac{dA}{dt} \right|. \end{aligned}$$

Überlegt man sich diese Vorgänge, so sieht man, dass zu Beginn des Versuches die Oberfläche nur mit \mathfrak{A} -Molekeln belegt ist, dann nimmt die Konzentration von \mathfrak{A} so lange ab, bis

$$\left| -\frac{dA}{dt} \right| = \left| +\frac{dA}{dt} \right| = \left| -\frac{dB}{dt} \right| = \left| +\frac{dB}{dt} \right|,$$

d. h. es stellt sich ein durch diese Gleichung gekennzeichneter stationärer Zustand ein. Durch den Kontakt wird pro Zeiteinheit eine konstante Menge C geliefert. Die Gleichung dafür findet man folgendermassen:

$$\begin{aligned} A + B &= z \\ \left| -\frac{dB}{dt} \right| &= \left| +\frac{dB}{dt} \right| = aA = b \cdot B \\ B &= z \cdot \frac{a}{a+b} \\ \frac{dC}{dt} &= b \cdot B = z \cdot \frac{ab}{a+b}. \end{aligned}$$

¹⁾ In diesen Gleichungen ist durch die Differentiale $\left| -\frac{dA}{dt} \right|$ und $\left| -\frac{dB}{dt} \right|$ nur die Abnahme und durch $\left| +\frac{dA}{dt} \right|$ und $\left| +\frac{dB}{dt} \right|$ nur die Zunahme von A und B ausgedrückt.

Im statischen System gilt diese Gleichung bei den vorgegebenen Verhältnissen erst, wenn sich der stationäre Zustand eingestellt hat. Misst man hingegen, wie das von uns getan wurde, im strömenden Gas, so wartet man ja mit dem Beginn der Messung eo ipso, bis das den Kontakt verlassende Gas eine konstante Zusammensetzung hat, d. h. bis sich der stationäre Zustand eingestellt hat.

Dann berechnet sich die in der Zeit τ produzierte Menge C zu

$$C = z\tau \cdot \frac{a \cdot b}{a + b}$$

$$\ln C = \ln z\tau + \ln a \cdot b - \ln a + b.$$

Differentiieren wir diese Gleichung bei konstantem τ nach $\frac{1}{T}$ und beachten, dass nach ARRHENIUS

$$-R \frac{d \ln a}{d \frac{1}{T}} = Q$$

gleich der Aktivierungsenergie der ersten Stufe und

$$-R \frac{d \ln b}{d \frac{1}{T}} = q$$

gleich der Aktivierungswärme der zweiten Stufe ist, so erhalten wir:

$$\frac{d \ln C}{d \frac{1}{T}} = -\frac{Q}{R} - \frac{q}{R} - \frac{\partial \ln a + b}{\partial \frac{1}{T}}$$

Nehmen wir an, dass Q ungleich q ist und dass bei einer bestimmten Temperatur T' $a = b$ ist, so gibt es drei ausgezeichnete Gebiete der Funktion

$$\ln C = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

In dem Gebiet, wo $a \gg b$ ist, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\frac{d \ln C}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \ln b}{d \frac{1}{T}} = -\frac{q}{R},$$

in dem Gebiet $b \gg a$ gilt

$$\frac{d \ln C}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \ln A}{d \frac{1}{T}} = -\frac{Q}{R}.$$

An dem Punkt, wo $a=b$ ist, gilt:

$$C = z\tau \cdot \frac{a \cdot b}{a+b} = z\tau \frac{a}{2}.$$

Wählen wir die Zeit unserer Messung so, dass hier $z\tau=1$ ist, so wird für diesen einzelnen Punkt $[C] = \left[\frac{a}{2} \right]$. Weiterhin lässt sich zeigen, dass an diesem Punkt die zweite Ableitung von $\ln C$ nach $\frac{1}{T}$ einen Extremalwert besitzt oder, was dasselbe ist, dass die dritte Ableitung den Wert Null hat.

Bezeichnen wir die Ableitungen von a und b nach $\frac{1}{T}$ durch Striche, so ist

$$\frac{d \ln C}{d \frac{1}{T}} = -\frac{Q}{R} - \frac{q}{R} - \frac{a' + b'}{a+b},$$

$$\frac{d^2 \ln C}{d \left(\frac{1}{T} \right)^2} = -\frac{a'' + b''}{a+b} + \frac{(a' + b')^2}{(a+b)^2},$$

$$\frac{d^3 \ln C}{d \left(\frac{1}{T} \right)^3} = -\frac{(a''' + b''')}{a+b} + \frac{3(a'' + b'') \cdot (a' + b')}{(a+b)^2} - \frac{2(a' + b')^3}{(a+b)^3},$$

ferner ist

$$a' = -\frac{Q}{R} a, \quad a'' = \left(\frac{Q}{R} \right)^2 a, \quad a''' = -\left(\frac{Q}{R} \right)^3 a,$$

$$b' = -\frac{q}{R} b, \quad b'' = \left(\frac{q}{R} \right)^2 b, \quad b''' = -\left(\frac{q}{R} \right)^3 b;$$

setzt man dies ein, so ergibt sich für $a=b$

$$\frac{d^3 \ln C}{d \left(\frac{1}{T} \right)^3} = 0.$$

Wollen wir also aus dem $\ln C \cdot \frac{1}{T}$ -Diagramm der vorgegebenen zweistufigen Folgereaktion die Grösse der beiden Konstanten und die Aktivierungswärmen der beiden Stufen graphisch ermitteln, so sucht man am besten den Punkt der Kurve auf, an dem die Zunahme der Steigung am grössten ist. Das ist die Abszisse des Schnittpunktes der beiden gesuchten Geraden. Seine Ordinate ist um $\ln 2$ grösser als die Ordinate von $\ln C$ an dieser Stelle. Von diesem Schnittpunkt

aus legt man nun zwei asymptotische Gerade an die Kurve, die die Konstanten der beiden Stufen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben (siehe die Figur). Dabei bleibt nur noch unbestimmt und der experimentellen Deutung vorbehalten, welche Konstante der ersten Stufe und welche der zweiten Stufe zuerteilt werden muss.

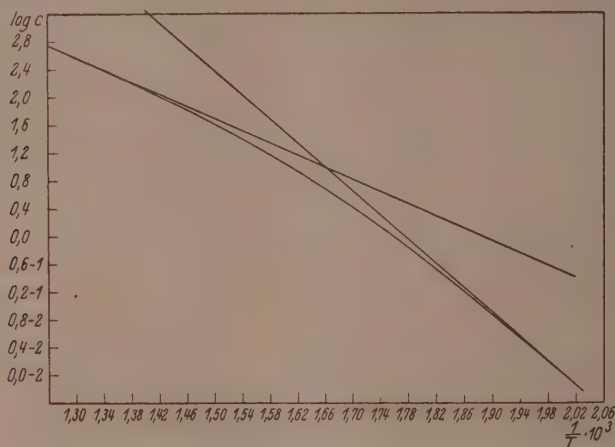


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der umgesetzten Menge und der beiden Geschwindigkeitskonstanten bei einer zweistufigen Folgereaktion.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaborat. d. I. G. Farbenindustrie AG.

Über den Einfluss der Art der chemischen Bindung auf die Eigenschaften polarer Moleküle im Dampfzustande.

Von

K. Butkow.

(Eingegangen am 6. 3. 31.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

Es wird gezeigt, dass die Dissoziationswärme polarer Moleküle (MX) beim Übergang von Ionenmolekülen zu Atommolekülen systematisch mit dem Wachsen des Ionisationspotentials des positiven Partners fällt und sich der Dissoziationswärme nichtpolarer Moleküle (X_2) nähert.

Die Energie des Zerfalls des Moleküls in Ionen wächst dabei monoton.

Das Produkt (pq) der Exponenten im Ausdruck der potentiellen Energie der Molekülkerne wächst mit dem Wuchs des Ionisationspotentials des positiven Partners.

Auch die ROSEN-MECKESCHE Konstante verändert sich systematisch beim Übergang von Ionen- zu Atommolekülen.

Eine Tabelle der Dissoziationswärmen für CsX , RbX , KX , NaX , LiX , TlX , AgX und CuJ , welche teilweise auf spektroskopischen Bestimmungen, teilweise auf thermodynamischen Berechnungen beruht, wird zusammengestellt.

1. Der bestimmende Einfluss des Ionisationspotentials (I), des positiven Partners in dem Molekül und der Elektronenaffinität des negativen Partners (E) auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Moleküle ist neuerdings festgestellt¹⁾.

Von den Grössen I und E hängt z. B. die polare oder nichtpolare Bindung in Kristallen und in der Schmelze ab.

Wir bezeichnen ein Molekül als polares oder nichtpolares, je nachdem, ob es ein elektrisches Moment besitzt oder nicht²⁾. Die polaren Moleküle wollen wir, gemäss dem Vorschlag von FRANCK und seinen Mitarbeitern in Ionenmoleküle und Atommoleküle einteilen³⁾.

Die Grenze zwischen Ionen- und Atomgitter ist für einige Kristalle von SAMUEL und LORENZ⁴⁾ angegeben. Dieselbe kann genauer angegeben werden, wenn man die Thallohalogenide einschliesst (Tabelle 1).

Tabelle 1 enthält einwertige Verbindungen MX (M = das Metall, $X = Cl, Br$ oder J), welche in der Reihenfolge der wachsenden Ionisationspotentiale der Metalle (I_M) angeordnet sind. Die Grenze zwischen

¹⁾ F. LONDON, Z. Physik **46**, 455. 1928. R. SAMUEL und L. LORENZ, Z. Physik **59**, 53. 1929 und andere. ²⁾ P. DEBYE, Z. Elektrochem. **34**, 450. 1928.

³⁾ J. FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, Z. Physik **43**, 155. 1927. ⁴⁾ R. SAMUEL und L. LORENZ, loc. cit.

Tabelle 1 (in kcal pro Mol).

I_M	89.2	95.6	99.4	117.7	123.5	139.9	173.6	177.0		
Halogene	Metalle	Cs	Rb	K	Na	Li	Tl	Ag	Cu	
Cl	Ionengitter									Atomgitter
Br										
J										

den Ionen- und Atommolekülen liegt für die Chloride und Bromide zwischen *Ag* und *Cu*, dagegen für Jodide zwischen *Tl* und *Ag*.

Für gasförmige Moleküle wird die Grenze in Richtung kleinerer Ionisationspotentiale verschoben, da *AgX* und *TlX* in gasförmigem Zustand zu den Atommolekülen zu rechnen sind¹⁾.

Offenbar erleiden die Gasmoleküle grössere Deformationen, als die Moleküle der Kristallgitter, die mehr Symmetrie besitzen²⁾.

Um die Wirkung der chemischen Bindung auf die Dissoziationswärme gasförmiger Moleküle *MX* beim absoluten Nullpunkte zu verfolgen, wurden thermodynamische Berechnungen für binäre Moleküle, für welche nicht genügend genaue Bestimmungen nach spektroskopischen Methoden vorliegen, ausgeführt. Die Zahlenwerte wurden nach einer früher veröffentlichten Methode³⁾ berechnet.

Die erhaltenen Dissoziationswärmen (D_{MX}) und Sublimationswärmen (S_{MX}) beim absoluten Nullpunkt sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 (in kcal pro Mol).

	<i>CsCl</i>	<i>CsBr</i>	<i>CsJ</i>	<i>RbCl</i>	<i>RbBr</i>	<i>RbJ</i>
S_{MX}	50.3	49.4	48.9	51.4	50.0	49.7
D_{MX}	104.3	93.4	77.7	103.3	92.3	75.9
	<i>NaCl</i>	<i>NaBr</i>	<i>NaJ</i>	<i>LiCl</i>	<i>LiBr</i>	<i>LiJ</i>
S_{MX}	60.7	52.5	51.4	50.7	49.0	53.5
D_{MX}	92.7	87.3	69.2	116.8	101.5	76.2

¹⁾ J. FRANCK und H. KUHN, Z. Physik 43, 164, 1927; 44, 607, 1927. K. BUTKOW, Z. Physik 58, 232, 1929. ²⁾ Vgl. K. FAJANS, Z. Krist. 66, 321, 1928. Die Existenz eines elektrischen Moments bei *TlJ* hat E. WREDE (Z. Physik 44, 261, 1927) nachgewiesen, wobei das Moment kleiner als bei *KJ* ist. Elektrische Momente sind auch bei *NaJ*, *CsCl* und *RbBr* festgestellt. ³⁾ K. BUTKOW und A. TEREININ, Z. Physik 49, 865, 1928.

Die zur Berechnung nötigen Schwingungsquanten der Alkalihalogeniden sind einer Arbeit von BORN und HEISENBERG¹⁾ entnommen; für LiX sind sie nach der ROSEN-MECKESchen Regel berechnet. Die Sublimationswärmen beim absoluten Nullpunkt für Cs , Rb , Na und Li sind gleich bzw. $19.0^2)$, $19.4^2)$, $26.7^3)$ und $40.8^4)$ kcal pro Mol. Die Dissoziationswärmen von $AgCl^5)$ (71.6), $TlBr^6)$ (73.3) und $TlCl^6)$ (87.1) sind aus spektroskopischen Bestimmungen genau bekannt. Die Dissoziationswärme von TlJ kann man nach KUHN'S Deutung⁷⁾ aus seinem Absorptionsspektrum⁶⁾ bestimmen.

Indem man von der kurzwelligen Grenze des diffusen Bandenspektrums von TlJ (75.3 kcal/Mol) den Mittelwert der einander nahen Anregungsenergien der Atome Tl (22.2) und J (21.6) abzieht, erhält man

$$D_{TlJ} = 75.3 - 21.9 = 53.4 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Dissoziationswärmen von $AgBr$ (60) und AgJ (47) sind der Arbeit von FRANCK und KUHN⁸⁾ entnommen. Die Dissoziationswärme

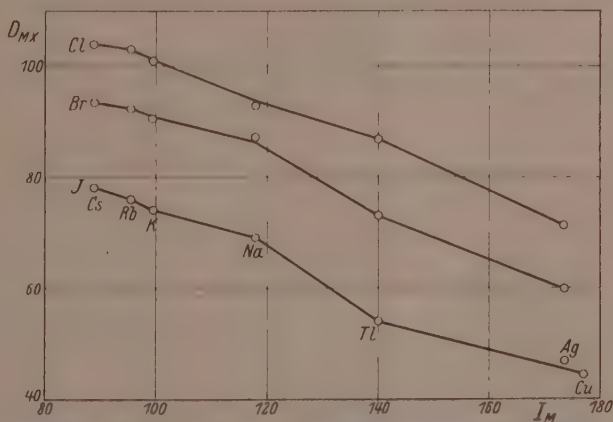


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Dissoziationswärmen polarer Moleküle von der Art der chemischen Bindung⁹⁾.

¹⁾ M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Physik **23**, 408. 1924. Vgl. auch K. SOMMERMEYER, Z. Physik **56**, 548. 1929. ²⁾ H. ROWE, Phil. Mag. **3**, 534. 1927.

³⁾ R. LADENBURG und R. MINKOWSKI, Z. Physik **6**, 153. 1921. F. HABER und W. ZISCH, Z. Physik **9**, 302. 1922. W. H. RODEBUSH und TH. DE VRIES, J. Am. chem. Soc. **47**, 2488. 1925. M. WEINGEROFF, Z. Physik **45**, 416. 1927. ⁴⁾ H. HARTMANN und SCHNEIDER, Z. anorg. Ch. **180**, 275. 1929.

⁵⁾ BROOKS A. BRICE, Physic. Rev. **35**, 960. 1930. ⁶⁾ K. BUTKOW, loc. cit. ⁷⁾ H. KUHN, Z. Physik **63**, 458. 1930. ⁸⁾ J. FRANCK und H. KUHN, loc. cit. ⁹⁾ Die Dissoziationswärme KX hat mir Herr Dr. H. BEUTLER liebenswürdig mitgeteilt.

von CuJ (44) ist angenähert aus Untersuchungen der Atomfluoreszenz¹⁾ von Cuproiodiddämpfen bekannt.

In der Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Dissoziationswärme von der Art der chemischen Bindung gezeigt. (Die Abszissen sind Ionisationspotentiale der Metalle.)

Man sieht, dass die Dissoziationswärmen polarer Moleküle sich beim Übergange von Ionenverbindungen (CsX) zu Atomverbindungen (AgX , CuJ) vermindern und sich der Dissoziationswärme nichtpolarer Moleküle Cl_2 (58.4), Br_2 (45.2) und J_2 [35.2 kcal/Mol]²⁾ nähern.

Bemerkenswert ist, dass die Punkte für LiX und HX sich nicht in die Kurven der Fig. 1 einfügen, was wahrscheinlich auf das Fehlen oder die geringe Anzahl der Elektronen in den Schalen von H^+ und Li^+ zurückzuführen ist.

2. Aus den bekannten Dissoziationswärmen (in Atome) D_{MX} lässt sich leicht die Energie des Zerfalls in Ione (V_{MX}) berechnen:

$$V_{MX} = D_{MX} + I_M - E_X,$$

wo I_M das Ionisationspotential des Metalls und E_X die Elektronenaffinität zu dem Halogenatom ist. Die Werte V_{MX} sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 3 (in kcal pro Mol).

Salz	V_{MX}	Salz	V_{MX}	Salz	V_{MX}	Salz	V_{MX}
CsJ	85.9	RbJ	90.5	KJ	92.4	NaJ	105.9
$CsBr$	95.6	$RbBr$	100.9	KBr	102.9	$NaBr$	118.0
$CsCl$	102.5	$RbCl$	107.9	KCl	109.4	$NaCl$	119.4
Salz	V_{MX}	Salz	V_{MX}	Salz	V_{MX}		
TlJ	117.4	AgJ	139.6	CuJ	140.0		
$TlBr$	126.2	$AgBr$	146.6	—	—		
$TlCl$	136.0	$AgCl$	154.2	—	—		

Aus Fig. 2 ist zu erschen, dass die Energie des Zerfalls in Ionen des Moleküls im Dampfzustande systematisch mit dem Anwachsen des Ionisationspotentials des Metalls wächst.

¹⁾ K. BUTKOW und A. TERENIN, loc. cit. ²⁾ H. KUHN, Z. Physik **39**, 77. 1926. Es ist möglich, dass J_2 auch zu der Gruppe der schwach polaren Moleküle zu rechnen ist (siehe J. W. WILLIAMS, Physikal. Z. **29**, 174. 1928).

3. Die Art der chemischen Bindung muss gleichfalls auf die Kurve der Potentialenergie der Atomkerne Einfluss haben.

Nehmen wir in erster Annäherung an, dass die Potentialenergie der Kerne (U) folgendermassen ausgedrückt wird:

$$U = -e^2 \left(\frac{c_1}{r^p} - \frac{c_2}{r^q} \right),$$

wo e die Ladung des Elektrons, c_1 und c_2 Konstanten, r die Entfernung zwischen den Atomkernen des Moleküls sind.

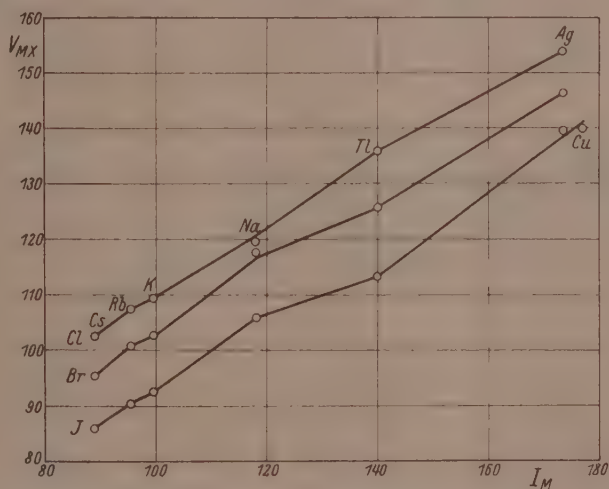


Fig. 2. Die Abhängigkeit von V_{MX} von der Art der chemischen Bindung.

Bezeichnen wir mit r_0 die Entfernung der Kerne in der Gleichgewichtslage und zerlegen wir U in eine Reihe, nach den Potenzen von $x = r - r_0$, so ist¹⁾

$$U = -D_{MX} + \alpha x^2 + \dots$$

wo

$$D_{MX} = \frac{e^2 c_1 (q - p)}{r_0^p q} \quad (1)$$

und

$$\alpha = \frac{e^2 c_1 p (q - p)}{r_0^{p+2}} \quad (2)$$

¹⁾ R. MECKE, Z. Physik 42, 390. 1927.

Da z die halbe Konstante der quasi-elastischen Kraft im Molekül ist, so erhalten wir aus (1) und (2)

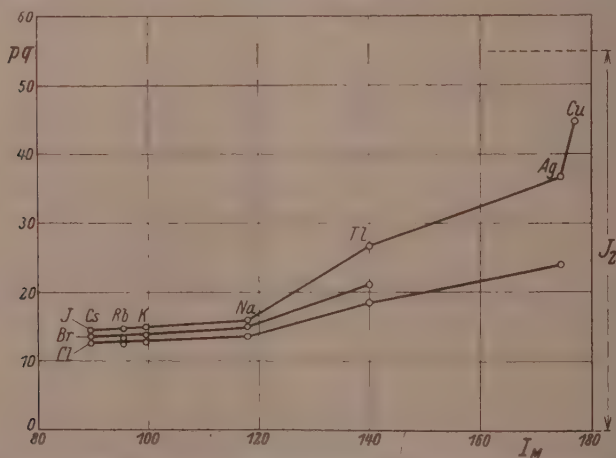
$$pq = \frac{4\pi^2 \nu^2 \mu r_0^2}{D_{MA}}$$

wo ν die Schwingungszahl und μ die reduzierte Masse des Moleküls ist.

Das Produkt pq muss beim Übergang von Ionenmolekülen zu Atommolekülen anwachsen (für Ionenmoleküle ist $p=1$). Wirklich sieht man aus Tabelle 4 und Fig. 3, dass beim Übergang von CsX zu AgX wie das Produkt pq , so auch das Ionisationspotential des Metalls wachsen, wobei pq sich dem Werte für J_2 (54.7) nähert.

Tabelle 4.

Salz	pq	Salz	pq	Salz	pq	Salz	pq	Salz	pq	Salz	pq	Salz	pq
$CsCl$	12.7	$RbCl$	12.3	KCl	12.8	$NaCl$	13.8	$TlCl$	18.6	$AgCl$	24.1	CuJ	44.7
$CsBr$	13.5	$RbBr$	13.2	KBr	13.7	$NaBr$	15.0	$TlBr$	21.2	$AgBr$	22(?)	J_2	54.7
CsJ	14.5	RbJ	14.7	KJ	14.8	NaJ	15.6	TlJ	27.5	AgJ	36.9		

Fig. 3. Abhängigkeit des Produktes pq von dem Ionisationspotential des Metalls.

Vergleicht man den Wert von pq bei Molekülen mit gleichem M , so merkt man, dass diese Grösse beim Übergang von Chloriden zu Jodiden wächst, was durch Vergrößerung der Deformation des nega-

tiven Partners zu erklären ist¹⁾. Die zur Berechnung von pq erforderlichen Gleichgewichtsentfernungen (r_0) wurden für Ionenmoleküle wegen Fehlens spektroskopischer Bestimmungen, einer Arbeit von BORN und HEISENBERG²⁾ entnommen; für Moleküle, welche im Gaszustand Atombindungen haben, wurden die r_0 aus den Angaben von GOLDSCHMIDT³⁾ berechnet. Für Ionenmoleküle wurden statt D_{MX} die V_{MX} genommen.

4. ROSEN⁴⁾ hat festgestellt, dass für die Moleküle O_2 , S_2 , Se_2 , Te_2 , N_2 , As_2 , Bi_2 und J_2 das Produkt ωZ , wo ω der Grundschwingungsquant des Moleküls und Z die Ordnungszahl sind, angenähert konstant ist.

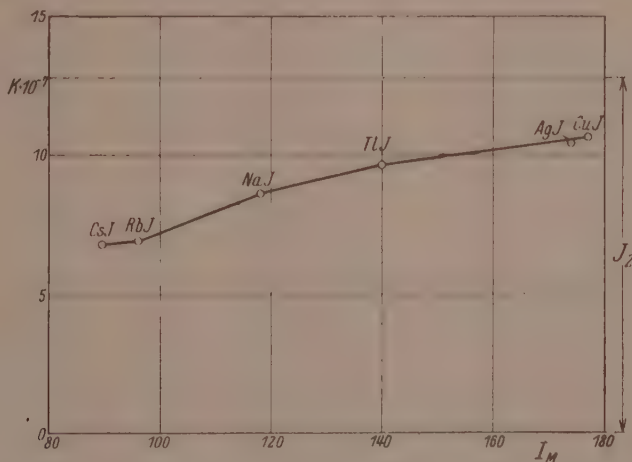


Fig. 4. Einfluss der Art der chemischen Bindung auf die ROSEN-MECKESCHE Konstante.

MECKE⁵⁾ hat diese Regel auch auf binäre Moleküle MX folgenderweise erweitert:

$$\omega^2 Z_M Z_X = K,$$

wo Z_M und Z_X die Ordnungszahlen der Atome des Moleküls MX sind, K ist eine Konstante. Unsere Berechnungen zeigen, dass die Kon-

¹⁾ Vgl. K. FAJANS, loc. cit.

²⁾ M. BORN und W. HEISENBERG, loc. cit.

³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Ch. (A) 133, 397. 1928; Z. Elektrochem. 34, 453. 1928.

⁴⁾ B. ROSEN, Naturw. 19, 978. 1926.

⁵⁾ R. MECKE, Z. Physik 42, 413. 1927.

stante K , die wir die ROSEN-MECKESche Konstante nennen wollen, von der Art der chemischen Bindung abhängt.

In der Fig. 4 sind die Ordinaten — die Werte der Konstante K , die Abszissen — die Ionisationspotentiale des positiven Partners. Man sieht, dass die ROSEN-MECKESche Konstante bei polaren Molekülen (MJ) monoton beim Übergang von Ionenmolekülen zu Atom-molekülen wächst und sich dem entsprechenden Werte für die Jod-moleküle ($12.7 \cdot 10^7$) nähert.

Leningrad, Staat. Optisches Institut.

Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel—Selen¹⁾.

III. Das Raumgitter der Mischkristalle vom Typus des γ -Schwefels (Typus A nach Groth²⁾).

Von

F. Halla, E. Mehl und F. X. Bosch.

(Aus dem Institut für physikal. Chemie der Technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 3. 31.)

Bei gleicher Raumgruppe und gleicher Atomzahl im Elementarkörper zeigen diese Mischkristalle einen von dem der I. monoklinen Selenmodifikation verschiedenen Typus. Nimmt man — entsprechend der bisherigen Auffassung der Isomorphie — für Selen die Möglichkeit einer allotropen Modifikation vom Typus dieser Mischkristalle an, so liegt hier der Fall einer Allotropie innerhalb derselben Raumgruppe vor.

Die aus dem Schmelzfluss des binären Systems Schwefel—Selen sich ausscheidenden, im thermodynamischen Sinne stabilen Phasen hat RINGER³⁾ in einer ausserordentlich gründlichen Weise untersucht, und seine Ergebnisse verdienen um so höhere Schätzung, als damals eine röntgenographische Identifizierung der Phasen noch nicht bekannt war, die Schlüsse also nur auf Grundlage phasentheoretischer und kristallographischer Indizien gezogen werden mussten. Er unterscheidet drei bei gewöhnlicher Temperatur beständige Arten von Mischkristallen (im folgenden als „MKK“ abgekürzt) beider Elemente:

a) rhombische, von der Form des gewöhnlichen rhombischen Schwefels (S - α -Typ nach GROTH loc. cit. = 2. Schwefelmodifikation nach RINGERS Bezeichnungsweise) von 0 bis 10 Atomproz. *Se*. Sie sind röntgenographisch bereits untersucht worden⁴⁾;

b) monokline (Typus A nach GROTH) in der Form des monoklinen γ -Schwefels (S - γ bei GROTH = 3. Schwefelmodifikation RINGERS) von 55 bis 75 Atomproz. (76 bis 88 Gewichtsproz.) *Se*. Sie bilden den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung;

¹⁾ Vgl. F. HALLA, F. X. BOSCH und E. MEHL, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 455. 1931.

²⁾ P. GROTH, Chemische Kristallographie I. S. 33ff., Leipzig 1906 bei W. Engelmann.

³⁾ C. RINGER, Z. anorg. Ch. **32**, 183. 1902. ⁴⁾ F. HALLA und F. X. BOSCH, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 149. 1930.

c) hexagonale von der Form des hexagonalen Selens (3. Selenmodifikation bei GROTH = 1. Selenmodifikation RINGERS) von 90 bis 100 Atomproz. *Se*.

Diese Existenzbereiche, welche für die thermodynamisch stabilen Phasen gelten, verlieren ihre Bedeutung, wenn man zu den aus Lösungen hergestellten metastabilen MKK übergeht. So wurden von G. vom RATH¹⁾ und von MUTHMANN²⁾ MKK des unter b) angeführten GROTHschen Typus *A* (im folgenden kurz als *A* bezeichnet) mit 48 Gewichtsproz. *Se* beschrieben, ferner auch von MUTHMANN²⁾ solche, denen der Typus der I. monoklinen *Se*-Modifikation zukommt, mit 68·5 Gewichtsproz. *Se* (GROTHs MK-Typus *B*). Der Existenzbereich erscheint also bis zu viel niedrigeren *Se*-Konzentrationen erweitert.

Nach MUTHMANN (loc. cit.) besitzen die *A*-MKK folgende Parameter:

$$a:b:c=1\cdot0614:1\cdot0\cdot7046, \beta=91^{\circ}8',$$

also nahezu identische mit

$$a:b:c=1\cdot0609:1\cdot0\cdot7094, \beta=91^{\circ}47' \text{ bei } S-\gamma.$$

Die von G. vom RATH (loc. cit.) beschriebenen MKK vom Typus *S*- α mit 67 Gewichtsproz. *Se* konnten von MUTHMANN²⁾³⁾ nicht erhalten werden.

Die von Herrn Doz. F. FEIGL-Wien freundlichst zur Verfügung gestellte Probe (*SeS IV F*) besass laut Analyse⁴⁾ folgende Zusammensetzung:

<i>Se</i>	55·18 %
<i>S</i>	44·49 %
	99·67 %,

enthielt also 33·4 Atomproz. *Se*. Sie war durch Extraktion einer Schmelze gleicher Zusammensetzung (entsprechend also *SeS*₂) mit *CS*₂ und Verdunstung des Lösungsmittels gewonnen und bildete ein zinnoberrotes Pulver, aus dem einzelne Nadelchen ausgewählt werden konnten.

¹⁾ Vgl. bei GROTH, loc. cit. ²⁾ W. MUTHMANN, Z. Krist. 17, 4. 1890. ³⁾ Vgl. auch C. DOELTER, Handb. d. Mineralch. IV/1, S. 816, Leipzig 1916 bei Steinkopff.

⁴⁾ Verbrennen im *O*-Strom in einem knieförmig abgebogenen Verbrennungsrohr, Auffangen der Gase in alkalischer *H*₂*O*₂-Lösung, Reduktion mit Hydrazin in salzsaurer Lösung und Wägen des *Se* auf einem Jenenser Porzellanfilter; *S* im Filtrat als *BaSO*₄. Von E. BENESCH und E. ERDHEIM (Ch. Ztg. 1930, 954) wird die Wägung des *Se* durch eine Titration mittels *KCN*-Lösung ersetzt.

Ihr Habitus ist durch das Prisma $\{210\}$ bestimmt, an dessen Enden die Grundpyramiden $\{111\}$ aufsitzen. Ausserdem waren (010) und $(0\bar{1}0)$ sowie (012) und $(0\bar{1}2)$ vorhanden. Die kristallgoniometrische Vermessung ergab wegen ihrer Ungenauigkeit die zwar nicht sehr gut stimmenden, aber zur Identifizierung mit der γ -Form ausreichenden Parameter:

$$a:b:c = 1.128:1.07034, \beta = \text{nahe } 90^\circ.$$

Bestimmung des Elementarkörpers.

Die Ergebnisse der Drehkristallaufnahmen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr. der Aufnahme	Dreh- richtung	Translations- periode
DK 379	$[100]$	$a = 14.1 \pm 0.08 \text{ \AA}$
DK 378	$[100]$	$13.77 \pm 0.03 \text{ \AA}$
DK 384	$[010]$	$b = 13.42 \pm 0.07 \text{ \AA}$
DK 353	$[001]$	$c = 9.34 \pm 0.03 \text{ \AA}$
DK 375	$[001]$	9.33 \AA

Das hieraus folgende röntgenographische Achsenverhältnis $a:b:c$ $1.05:1.0706$ stimmt mit dem von MUTHMANN (loc. cit.) angegebenen noch besser überein. Sicherere Werte erhält man aus letzterem und den obigen Werten durch Mittelwertbildung:

$$a = 14.16 \pm 0.08 \text{ \AA},$$

$$b = 13.34 \pm 0.08 \text{ \AA},$$

$$c = 9.40 \pm 0.08 \text{ \AA},$$

$$(\beta = 91^\circ 8').$$

Aus diesen Werten, dem mittleren Atomgewicht (47.83) und der nach der Schwebemethode bestimmten Dichte $\rho_4^{25} = 2.833$ berechnet sich die Anzahl der Atome im Elementarkörper ($V = 1775 \text{ \AA}^3$) zu

$$n = 63.7 \sim 64$$

und ferner die quadratische Form für $Cu-K_\alpha$ -Strahlung

$$\sin^2 \theta = 0.002954 h^2 + 0.003327 k^2 + 0.006703 l^2 + 0.000202 hl.$$

Bestimmung der Translationsgruppe.

Hierzu dienten drei WEISSENBERG-Aufnahmen

W 352 um $[001]$ -Äquator,

W 386 um $[010]$ -Äquator,

W 371 um $[001]$ -l. Schichtlinie,

deren Auswertung nach den früher eingehaltenen Richtlinien¹⁾ durchgeführt wurde. Ihre Umzeichnungen sind in Fig. 1 und Fig. 2 wiedergegeben, wobei aber die Indizierung bereits auf das weiter unten gewählte Achsensystem bezogen ist (die auf das Achsensystem des oben gefundenen Elementarkörpers bezüglichen Indices sind in Klammern beigesetzt). Die dritte Zahlenangabe bei jedem Gitterpunkt bedeutet

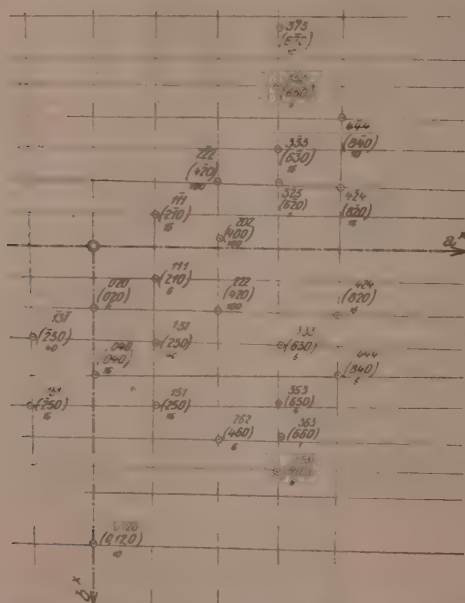


Fig. 1. WEISSENBERG-Aufnahme um $[001]$ -Äquator, W 352. Die geklammerten Indices (hkl) beziehen sich auf die ursprüngliche, die ungeklammerten $(h'k'l')$ auf die neue (einfachste) Aufstellung. Die reziproken Achsen der ersteren Aufstellung a^* , b^* sind eingezeichnet.

die geschätzte Intensität in willkürlichen Einheiten. Da die WEISSENBERG-Aufnahme um $[010]$ systematische Auslöschung aller Interferenzen mit $h+l=u$ (ungerade) erkennen lässt, liegt wieder der bereits bei der ersten monoklinen *Se*-Modifikation angetroffene Fall¹⁾ vor und ist wie dort zu behandeln. Durch die Transformation

$$a', c' = \frac{1}{2} (a \pm c)$$

¹⁾ F. HALLA, F. X. BOSCH und E. MEHL, Z. physikal. Ch. (B) 11, 459f. 1931.

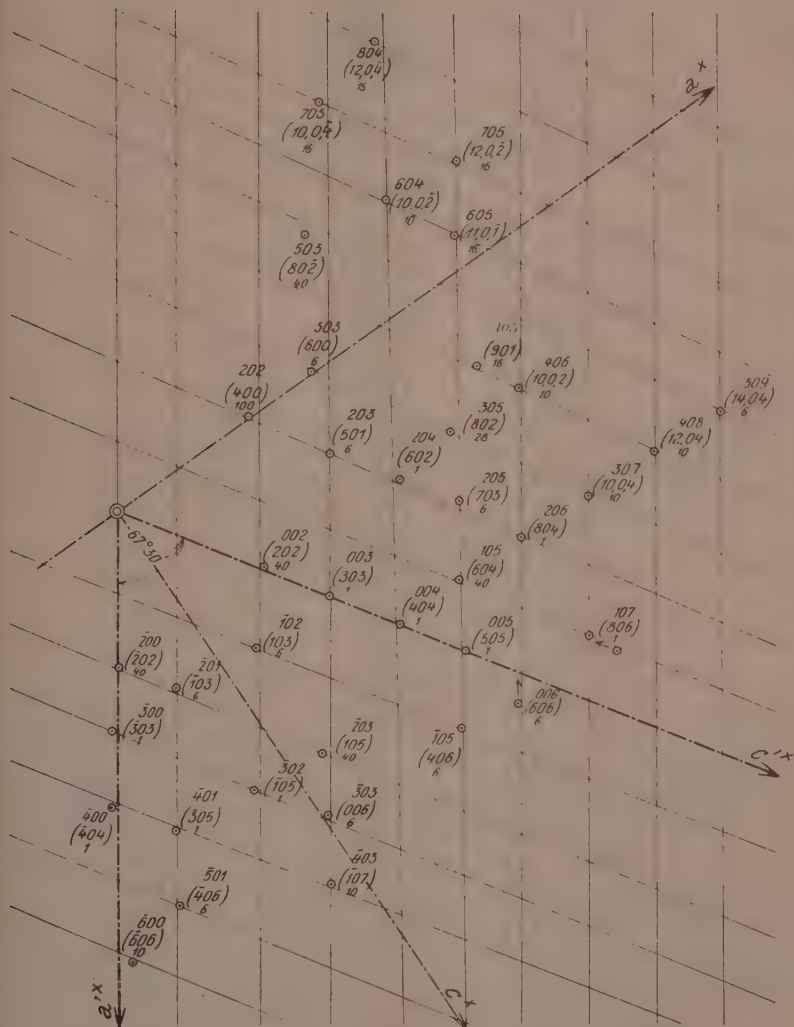


Fig. 2. WEISSENBERG-Aufnahme um $[010]$ -Äquator, W 386. Bezeichnungen wie in Fig. 1. a^x , c^x bzw. a'^x , c'^x entsprechen den beiden Aufstellungen.

erhalten wir die neuen Achsen a' , b' , c' des einfachsten Elementarkörpers mit einfach-monokliner Translationsgruppe

$$a' = 8.48 \text{ \AA},$$

$$b' = 13.34 \text{ \AA},$$

$$c' = 8.33 \text{ \AA},$$

$$\beta' = 67^\circ 30'.$$

Die Transformationsgleichung für die Indices lautet wieder

$$h', l' = \frac{1}{2} (h \pm l)$$

$$k' = k.$$

Der neue Elementarkörper besitzt nur den halben Inhalt des früheren, nämlich

$$n' = 32 \text{ Atome.}$$

Flächenstatistik und Bestimmung der Raumgruppe.

Die in den angegebenen WEISSENBERG-Aufnahmen enthaltenen Interferenzen sind zur Aufstellung der vollständigen Statistik aus den Drehkristallaufnahmen zu ergänzen, wobei natürlich nur solche Punkte Verwendung finden dürfen, die eindeutig indizierbar sind. Die nachstehende Flächenstatistik (Tabelle 2) ist bereits so nach Flächentypen geordnet, dass die HERMANNsche Auslöschungstabelle¹⁾ zur Bestimmung der Raumgruppe unmittelbar Anwendung finden kann. Das Auftreten der einzelnen Flächentypen ist jeweils nur immer durch einen charakteristischen Repräsentanten belegt.

Nach den HERMANNschen Auslöschungskriterien (loc. cit.) kommen monokline Raumgruppen, in denen nur je eine Pyramide oder je ein Prisma ausgelöscht sind, nicht vor. Es fehlen deren mindestens zwei. Wir haben daher die Auslöschungen von $gu0$ (und gug) als unsystematisch zu betrachten und erhalten durch Vergleich mit der HERMANNschen Tabelle nur C_2^2 und C_{2h}^2 als mögliche Raumgruppen. Für Holoedrie mag ausser dem kristallographischen Befunde (monoklin-prismatisch nach GROTH loc. cit.) noch die Tatsache sprechen, dass die Kristalle keinen piezoelektrischen Effekt gaben²⁾, so dass nur C_{2h}^2 als Raumgruppe verbleibt, dieselbe also, die bereits bei der I. monoklinen

¹⁾ K. HERMANN, Z. Krist. 68, 288. 1928. ²⁾ Die Prüfung geschah in einer auf dem Prinzip von GIEBE und SCHEIBE beruhenden, jedoch in einigen wesentlichen Punkten abgeänderten Apparatur, die von Herrn Kistersitz, Schrack A.-G., Wien, konstruiert wurde und die von ihm gelegentlich in der Z. Physik beschrieben werden soll.

Tabelle 2. Flächenstatistik.

Flächen- typ	Index alt (<i>h k l</i>)	Index neu (<i>h' k' l'</i>)	Vorhanden in Aufnahme
<i>u</i> 00	$\bar{3}03$	$\bar{3}00$	W 386
<i>g</i> 00	$\bar{2}n02n$	$\bar{2}n00$	W 386
0 <i>u</i> 0	systematisch ausgelöscht		W 352
0 <i>g</i> 0	02 <i>n</i> 0	02 <i>n</i> 0	W 352
00 <i>u</i>	(101) _{3, 5}	(001) _{3, 5}	W 386
00 <i>g</i>	(101) _{2, 4, 6}	(001) _{2, 4, 6}	W 386
0 <i>u</i> <i>u</i>	171	071	W 371
0 <i>u</i> <i>g</i>	212	012	DK 375, 379, 384
0 <i>g</i> <i>u</i>	121	021	W 371
0 <i>g</i> <i>g</i>	02 <i>n</i> 0	02 <i>n</i> 0	W 386
<i>u</i> 0 <i>u</i>	006	$\bar{3}03$	W 386
<i>u</i> 0 <i>g</i>	103	$\bar{1}02$	W 386
<i>g</i> 0 <i>u</i>	501	203	W 386
<i>g</i> 0 <i>g</i>	10, 0, 2	406	W 386
<i>u</i> <i>u</i> 0	$\bar{1}51$	$\bar{1}50$	W 371
<i>u</i> <i>g</i> 0	$\bar{1}41$	$\bar{1}40$	W 371
<i>g</i> <i>u</i> 0	nicht beobachtet		W 352
<i>g</i> <i>g</i> 0	02 <i>n</i> 0	02 <i>n</i> 0	W 386
<i>u</i> <i>u</i> <i>u</i>	210	111	W 352
<i>u</i> <i>u</i> <i>g</i>	371	172	W 371
<i>u</i> <i>g</i> <i>u</i>	660, 6 $\bar{2}$ 0	363, 3 $\bar{2}$ 3	W 352 ¹⁾
<i>u</i> <i>g</i> <i>g</i>	361	162	W 371
<i>g</i> <i>u</i> <i>u</i>	$\bar{3}71$	$\bar{2}31$	W 371
<i>g</i> <i>u</i> <i>g</i>	—	—	— ²⁾
<i>g</i> <i>g</i> <i>u</i>	$\bar{3}21$	$\bar{2}21$	W 371
<i>g</i> <i>g</i> <i>g</i>	420	222	W 352

Se-Modifikation angetroffen wurde. Für den Aufbau des Kristallgitters gelten daher die bei letzterer angestellten Folgerungen³⁾: Kristallmoleküle Se_8 , durch C_7 zu Kristallinseln nach Art eines „bimolekularen Razemats“ zusammengefasst.

Zusammenhang der *S-γ*-Form mit der II. monoklinen *Se*-Modifikation.

Das untersuchte Raumgitter muss in einer besonders einfachen Beziehung zu dem der II. monoklinen *Se*-Modifikation (im folgenden kurz als *Se*-II bezeichnet) stehen. Es ist bisher von den Kristallo-

¹⁾ Äusserst schwach; sonst keine Reflexe dieses Typs vorhanden. ²⁾ Die vorliegenden WEISSENBERG-Aufnahmen können Reflexe dieses Typs nicht enthalten; in den Drehkristallaufnahmen waren keine geeigneten Reflexe aufzufinden.

³⁾ F. HALLA, F. X. BOSCH und E. MEHL, Z. physikal. Ch. (B) 11, 462. 1931.

graphen übersehen worden, dass es, abgesehen von dem verbleibenden geringfügigen Unterschied im Achsenwinkel der beiden Substanzen ($\beta = 91^\circ 47'$ für *S-γ* und $93^\circ 4'$ für *Sc-II*), gelingt, durch Multiplikation mit einem rationalen Bruch beide Achsenverhältnisse ineinander überzuführen. Versucht man nämlich der Reihe nach die Flächen des *S-γ* nach den kristallographischen Parametern des *Sc-II* (oder umgekehrt) zu indizieren, so erhält man die in der Tabelle 3 angegebenen Koinzidenzen:

Tabelle 3.

Substanz	Indices
<i>S-γ</i>	(010): (210) $\bar{2}\bar{1}0$ $\bar{2}\bar{1}0$ ($\bar{1}\bar{1}1$) (111)
<i>Sc-II</i>	(010) 310 $\bar{3}\bar{1}0$ ($\bar{3}\bar{1}0$) ($\bar{3}\bar{2}3$) 323

Der Grad der Übereinstimmung wird noch besser ersichtlich, wenn man die Flächenwinkel für Paare koinzidierender Flächen einmal nach den Parametern für *S-γ* und einmal nach denen für *Sc-II* berechnet und einander gegenüberstellt (vgl. Tabelle 4, wo dies für einige Flächenpaare durchgeführt ist).

Tabelle 4.

<i>S-γ</i>		<i>Sc-II</i>	
Flächenindices	Flächenwinkel, berechnet aus den Parametern für <i>S-γ</i> nach GROTH l. c.	Flächenindices	Flächenwinkel, berechnet aus den Parametern für <i>Sc-II</i> nach GROTH l. c.
(111): ($\bar{1}\bar{1}1$)	60° 19'	(323): ($\bar{3}\bar{2}3$)	61°
(210): ($\bar{2}\bar{1}0$)	55° 52'	(310): ($\bar{3}\bar{1}0$)	55° 52'
(012): ($\bar{0}\bar{1}2$)	39° 3'	(013): ($\bar{0}\bar{1}3$)	41° 18'
(100): (012)	88° 19'	(100): (013)	87° 9'

Die Transformationsgleichungen für die Indices ergeben sich, indem man in das Gleichungssystem mit zunächst unbestimmten Koeffizienten:

$$\frac{1}{n} h'' = ah + \beta l$$

$$\frac{1}{n} k'' = \gamma k$$

$$\frac{1}{n} l'' = \delta h + \varepsilon l$$

die Indices koinzidierender Flächen einsetzt und nach den Koeffizienten auflöst. Man erhält, wie natürlich auch unmittelbar zu erkennen,

$$\begin{aligned} h'' &= 3h - 3(h' - l'), \\ k'' &= 2k = 2k', \\ l'' &= 3l - 3(l' - h'). \end{aligned}$$

wobei sich ($h'' k'' l''$) auf *Se*-II und ($h k l$) bzw. ($h' k' l'$) auf *S*- γ bezieht.

Ein weiterer Hinweis auf die Struktur von *S*- γ bzw. *S*-II ist durch das Auftreten von zwei pseudo-hexagonalen Achsenrichtungen sowie durch die Tatsache gegeben, dass die Interferenzen *uog* fast systematisch ausgelöscht erscheinen, so dass die Ebene des reziproken Gitters ($h0l$) quasi-flächenzentriert ist. Es wäre jedoch verfrüht, auf diese Zusammenhänge einzugehen, solange die bereits in Arbeit befindliche Untersuchung der Struktur des *Se*-II nicht abgeschlossen ist.

Als Nachtrag zu der vorhergehenden Arbeit über die Struktur des *Se*-I sei noch erwähnt, dass auch bei diesem kein piezoelektrischer Effekt nachzuweisen war, ein Befund, der sich mit der seinerzeit für diese Substanz angenommenen Holoedrie zumindest nicht in Widerspruch befindet.

Zusammenfassung.

1. Röntgenographische Untersuchung eines Mischkristalls von Selen und Schwefel mit 55.2 Gewichtsproz. (33.4 Atomproz.) Selen vom Typus des γ -Schwefels (Mischkristalltypus *A* nach GROTH) ergab, wie für die I. monokline Selenmodifikation die Raumgruppe C_{2h}^2 (einfach monoklines Translationsgitter).

2. Der einfachste Elementarkörper besitzt die Parameter:

$$\begin{aligned} a' &= 8.48 \text{ \AA}, \\ b' &= 13.34 \text{ \AA}, \\ c' &= 8.33 \text{ \AA}, \\ \beta' &= 67^\circ 30' \end{aligned}$$

und enthält 32 Atome.

3. Die Dichte des genannten Mischkristalls ist $\rho_{4^{25}} = 2.833$; der piezoelektrische Effekt ist sowohl für ihn als auch bei der I. monoklinen Selenmodifikation negativ.

4. Aus den kristallographischen Parametern ergibt sich, dass γ -*S* und die II. monokline Selenmodifikation in einem einfachen gittermässigen Zusammenhang stehen müssen.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor E. ABEL, sind wir für sein förderndes Interesse, das uns die Durchführung der Untersuchung ermöglichte, zu besonderem Danke verpflichtet. Ebenso danken wir bestens allen Herren, die uns bei dieser Arbeit unterstützt haben und zwar Herrn Dozenten F. FEIGL, Wien, für die Überlassung der Probe, Herrn Kistersitz und der Schrack A.-G. Wien, für den Umbau, bzw. die Neukonstruktion der piezoelektrischen Apparatur, ferner dem Gast unseres Instituts, Herrn Dr. MIROSLAV ADLEŠIČ, Ljubljana, für seine Mithilfe bei Beginn der Arbeit.

Die Absorption des dampfförmigen Acetons im Schumanngebiet.

Von

G. Scheibe und C. F. Linström.

(Eingegangen am 28. 3. 31.)

Beim dampfförmigen Aceton wird bei etwa 2700 Å kontinuierliche Absorption festgestellt. Von 1900 Å ab folgen drei schmale Banden mit etwa 1000 cm⁻¹ Abstand.

Die Messung der Absorption von Lösungen im äusseren Ultraviolett durch LEY und ARENDS¹⁾ veranlasst uns, kurz über eigene Messungen am dampfförmigen Aceton zu berichten, die im Rahmen einer grösseren Untersuchung einfacherer organischer Moleküle im SCHUMANN-Gebiet gemacht wurden. Sie bestätigen den wichtigen Befund von LEY und ARENDS, dass der früher von uns beobachtete²⁾ Wiederanstieg der Acetonabsorption ein schmales Maximum zeigt. Das erste, schon länger bekannte Band bei 2700 Å mit verhältnismässig geringer Extinktion konnte bisher nicht aufgelöst werden und ist wahrscheinlich ebenso wie das entsprechende bei CH₃J³⁾ kontinuierlich. Es setzt dann nach kurzen Wellen zu eine starke Absorption ein. Bei 0.08 mm Druck und 10 cm Schichtdicke erscheinen zwei Banden, von denen die erste ziemlich scharf ist, bei 51300 cm⁻¹ und etwa 52300 cm⁻¹. Bei 0.2 mm erscheint eine dritte, ziemlich verwaschene bei etwa 53400 cm⁻¹. Ausserdem setzt unterhalb 1600 Å schwache Adsorption ein, die bei 0.8 mm unterhalb 1600 Å vollständig wird. Bei 2.6 mm ist von 1950 Å an vollständige Absorption zu bemerken. Nur das Gebiet zwischen 1700 und 1600 Å wird noch durchgelassen. Bei 12 mm Druck ist auch dieses Gebiet verschwunden und vor der Kante bei 1956 Å erscheint ein sehr schwaches Band, das bisher nicht gut lokalisiert werden konnte (etwa 50500 cm⁻¹).

Von Interesse ist, dass die drei beobachteten Banden wieder einen ungefähren Abstand von 1000 cm⁻¹ haben, genau wie bei CH₃J, CH₃Br und CH₃Cl. Das lässt kaum einen anderen Schluss zu, als dass es sich um Schwingungen in den CH₃-Gruppen handelt. Weiter möchten wir in Analogie zu unserer Deutung bei CH₃J usw. das erste

¹⁾ LEY und ARENDS, Z. physikal. Ch. (B) 12, 132. 1931. ²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1330. 1926. ³⁾ G. HERZBERG und G. SCHEIBE, Z. physikal. Ch. (B) 7, 389. 1930.

kontinuierliche Band des Acetons einer Dissoziation in Molekülgruppen zuschreiben, während bei dem zweiten Absorptionsgebiet mit Banden zunächst eine Anregung in Frage kommt. Die bisher verwendete Dispersion lässt noch keinen sicheren Schluss zu, ob diese Banden Rotationsstruktur zeigen. Es hat den Anschein, dass das nicht der Fall ist. Wir haben auch bei der Untersuchung von CH_3J und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ¹⁾ festgestellt, dass die Schärfe der Banden bei Vergrößerung des Moleküls deutlich abnimmt, ohne dass ihre Lage und Zahl sich ändert. Vermutlich wird man dieses Unschärferwerden ähnlich wie bei der Prädissoziation ebenfalls auf Dissoziationsprozesse zurückführen dürfen. Hiermit stünde die Beobachtung der Photolyse des Acetons im kurzwelligen Gebiet von LEY und ARENDS im Einklang. In Lösungen wird diese Photolyse durch die stärkere Behinderung der Rotation eher noch begünstigt sein. Nach dem Gesagten halten wir sowohl die frühere Deutung des einen von uns²⁾ als auch die von WOLF³⁾, die das erste Band einer Elektronenanregung zuschreibt, für unwahrscheinlich.

Eine weitere Diskussion der Ergebnisse möchten wir bis zum Vorliegen des gesamten Materials verschieben. Die Messungen wurden durch Zuwendungen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, wofür wir unseren Dank zum Ausdruck bringen möchten.

Zusammenfassung.

Es wird über die Auffindung dreier diskreter Banden im Absorptionsspektrum des Acetondampfes berichtet, die etwa die gleichen Abstände haben, wie die bei CH_3J beobachteten.

¹⁾ Noch nicht veröffentlicht.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1330. 1926.

³⁾ WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929.

Überlagerung optischer Absorptionsbanden und ihre Erkennung durch die optische Aktivität.

Von

Werner Kuhn und Hamid Khan Gore.

(Aus dem Phys.-chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 3. 31.)

Während der Anisotropiefaktor (Unterschied im Absorptionskoeffizienten für links- und rechtszirkulares Licht) auch bei breiten Absorptionsbanden in Lösungen stets nur von der Natur des Elektronensprunges, nicht von den Schwingungs- und Rotationszuständen der Moleküle abhängt, wird gefunden, dass die Ketonabsorptionsbande ($\lambda = 2900 \text{ \AA}$) bei Campher einen sehr starken Gang des Anisotropiefaktors aufweist. Dies wird dadurch gedeutet, dass die genannte Absorptionsstelle aus zwei Banden besteht, die sich überlagern und die verschiedenen Elektronenübergängen entsprechen. Die schwächere „Nebenbande“ ist praktisch der Träger des gesamten Drehungsvermögens des Moleküls. Die Analyse wird dadurch gestützt, dass die Nebenbande im Absorptionsspektrum von Aldehyden angedeutet ist und sich im Dampfspektrum, insbesondere des Formaldehyds (nach V. HENRI), zu erkennen gibt. Durch Intensitätsvergleiche ergibt sich, dass die Nebenbande, Trägerin des Drehungsvermögens des Camphers, einem eigentlich „verbotenen“ Übergang entspricht, der erst durch die Anwesenheit der Nachbarsubstituenten geweckt wird.

Durch eine Reihe von experimentellen und theoretischen Arbeiten ist gezeigt worden, dass das optisch aktive Verhalten einer Absorptionsbande durch eine einzige Grösse charakterisiert werden kann, durch den Anisotropiefaktor g . Die Grösse ist definiert als der relative Unterschied im Absorptionsvermögen für rechts und links zirkulares Licht:

$$g = \frac{\epsilon_l - \epsilon_r}{\epsilon}$$

Wenn man diese charakteristische Grösse und die Intensität (gewöhnliche Absorption, f -Wert) kennt, so lässt sich der Beitrag finden, den die Bande zur optischen Drehung in einem beliebigen Spektralgebiet liefert, ebenso der Zirkulardichroismus (COTTON-Effekt), der an einer beliebigen Stelle im Innern der betrachteten Absorptionsbande zu erwarten ist. Man hat nämlich, wenn g_0 den Anisotropiefaktor im Mittelpunkt der Bande ($\nu = \nu_0$) bedeutet:

$$g = g_0 \frac{\nu}{\nu_0} \quad (1)$$

Der Anisotropiefaktor ist also im Innern einer einheitlichen Absorptionsbande praktisch genommen konstant.

Die wichtige Frage, die sich an diese Bemerkung anschliesst, ist nur die, was man sich unter einer einheitlichen Absorptionsbande vorzustellen hat. Sie ist bereits in einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ teilweise diskutiert worden. Es wurden dort Messungen des Zirkulardichroismus an der N_3 -Bande des Azido-propionsäureesters mitgeteilt. Trotzdem die Bande eine Halbwertsbreite von etwa 500 Å besitzt, wurde gefunden, dass die Beziehung (1) für den wesentlichen Teil der Bande annähernd erfüllt ist. Da eine derartige Lösungsbande in der Weise zustande kommt, dass zwar der Elektronensprung für die verschiedenen Teile der Bande identisch ist, dass aber je nach der Stelle in der Bande die in Frage kommenden Kernschwingungs- und Rotationszustände verschieden sind, kann aus der annähernden Gültigkeit von (1) geschlossen werden, dass der Anisotropiefaktor im wesentlichen von der Art des Elektronensprunges und ganz unwesentlich von der Wärmebewegung des Moleküls abhängt.

Modellmässig ist der Anisotropiefaktor durch die räumliche Ausbreitung und Winkelung des der Bande entsprechenden Streumoments eindeutig bestimmt²⁾ und es ist recht einleuchtend, wenn auch nicht mit Selbstverständlichkeit vorauszusagen, dass die räumliche Beschaffenheit des Streumoments hauptsächlich vom Elektronensprung und nur wenig von den Kernschwingungen des Moleküls abhängig ist.

Bei der genannten N_3 -Bande des Azido-propionsäureesters sind die einzelnen Teile der Bande, welche den verschiedenen Kernschwingungszuständen entsprechen, nicht getrennt feststellbar, denn die Absorptionskurve erscheint völlig kontinuierlich. Die Unterscheidung einzelner Bandenteile ist hier mehr oder weniger gefühlsmässig. Indessen ist neuerdings (in Gemeinschaft mit Prof. K. FREUDENBERG und H. L. LEHMANN) in β -Oetylnitrit ein Beispiel eines Stoffes gefunden worden, wo auch in Lösung die einzelnen Teile der Bande, welche verschiedenen Kernschwingungszuständen entsprechen, getrennt untersucht werden können. Der Schluss, dass der Anisotropiefaktor vom Elektronensprung abhängt, und von den Kernschwingungen nur wenig modifiziert wird, wird durch diese direkten Messun-

¹⁾ W. KUHN und E. BRAUN, Z. physikal. Ch. (B) 8, 445. 1930. ²⁾ W. KUHN, Trans. Farad. Soc. 26, 293. 1930; Z. physikal. Ch. (B) 4, 14. 1929.

gen bestätigt. Die bezüglichen Einzelergebnisse sollen in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

Wir wenden uns damit zur Frage nach dem Verhalten von Banden mit verschiedenem Elektronensprung. Falls die Banden im Spektrum voneinander getrennt sind, ist die Frage sehr leicht zu beantworten. Die Anisotropiefaktoren sind dann voneinander im allgemeinen vollständig verschieden. Wir haben schon Beispiele gefunden, wo aufeinanderfolgende Absorptionsbanden, die einem und demselben Substituenten zugehören, Anisotropiefaktoren entgegengesetzten Vorzeichens tragen.

Wenn indessen zwei Absorptionsbanden verschiedenen Elektronenursprunges in dasselbe Spektralgebiet fallen und sich gegenseitig überlagern, so entsteht die Frage, ob bei der exakten Resonanz, die dann vorliegt, die beiden Banden ihre Individualität, d. h. die räumliche Verteilung und Winkelung des Streumoments, ihren Anisotropiefaktor behalten oder ob sie in eine einheitliche Bande mit einheitlichem Anisotropiefaktor zusammenschmelzen. Unsere bisherigen Versuche sprechen mit grosser Entschiedenheit dafür, dass die Individualität weitgehend erhalten bleibt.

Ein deutlicher Hinweis hierfür fand sich bei der Analyse der Rotationsdispersionskurve von Chlor-propionsäureester¹⁾. Die „Chloridbande“, die zur Erklärung der Rotationsdispersion angenommen werden musste, wich deutlich ab von der experimentellen Absorptionskurve, und zwar schien sie durch Absorptionsbeiträge weiterer Molekülteile gewissermassen begraben zu werden. Sie machte indessen ihre Individualität durch starken Beitrag zur optischen Drehung geltend.

Ein ähnliches aber noch deutlicheres Beispiel ist inzwischen im *d*-Campher gefunden worden. Diese Substanz zeigt, wie schon von TH. M. LOWRY²⁾ gefunden wurde, eine Absorptionsbande bei 2900 Å. Sie gehört [wie auch von LOWRY³⁾ betont wurde] der CO-Gruppe des Moleküls zu, denn sie ist für alle Ketone (und Aldehyde) charakteristisch. Sie ist wohl bisher immer für vollständig einheitlich (in bezug

¹⁾ W. KUHN, K. FREUDENBERG und J. WOLF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2367. 1930. ²⁾ T. M. LOWRY, J. chem. Soc. London **127**, 604. 1925. ³⁾ LOWRY

geht in der Spezialisierung der Vorstellung weiter (J. chem. Soc. London **129**, 621. 1926), indem er von einer Aktivierung der Valenzelektronen spricht, welche die Bindung von C- und O-Atom bedingen und die im Grenzfalle stärkerer Anregung zu einer Ionisierung der Doppelbindung und Überführung der „unpolaren“ in eine „semipolare“ Doppelbindung ($\text{>C=O} \rightarrow \text{>C}^+-\text{O}^-$) führen soll.

auf den Elektronensprung) gehalten worden. Im Gebiete dieser Absorptionsbande¹⁾ zeigte sich eine sehr ausgeprägte Anomalie der Rotation (Fig. 1. Kurve 2), die aber in ihren Einzelheiten mit Bezug auf Lage des Drehungsmaximums und Durchgang durch den Nullpunkt nicht den Erwartungen entsprach, die man bei einer homogenen Absorptionsbande stellen müsste. Bei einer einheitlichen Absorptionsbande müsste nämlich der Maximalbeitrag zur Drehung an der „Halb-

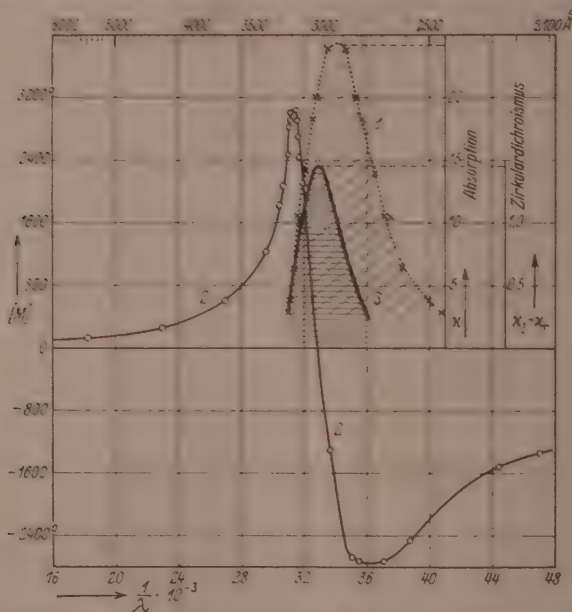


Fig. 1. Campher in Hexan. 1 Absorption. 2 Drehung. 3 Zirkulardichroismus.

wertsstelle“ der Bande liegen (wo der Absorptionskoeffizient die Hälfte des Wertes vom Scheitel der Bande hat) und der Beitrag Null müsste genau dem Mittelpunkt der Bande entsprechen. Maximalpunkt der

¹⁾ Im sichtbaren (zwischen 6700 und 4350 Å) ist die Rotationsdispersion des Camphers schon von T. M. LOWRY (loc. cit.) gemessen worden. Die formelmässige Darstellung des Drehungsverlaufes führte ihn zu einem Werte λ_0 für die Absorptionsbande, die gegenüber dem wirklichen Absorptionsmaximum um 70 Å gegen Rot verschoben war. Diese Feststellung, welche früher (loc. cit. S. 390) in etwas anderer Weise interpretiert worden war, ist in bester Übereinstimmung mit unseren Drehungs- und Dichroismusmessungen im Absorptionsgebiet selbst und mit deren Interpretation.

gemessenen Drehung und Durchgang durch den Nullpunkt sind gegenüber der empirischen Absorptionsbande stark nach Rot verschoben¹⁾. Die Aufklärung dieser Unstimmigkeit ergab sich durch Messung des Zirkulardichroismus im Innern der Ketonbande. Die Bande erweist sich als vollständig uneinheitlich. Der langwellige Teil hebt sich vom Reste durch ausgeprägt starken Dichroismus ab. Maximalwert der Drehung (im langwelligen) und Durchgang durch den Nullpunkt bei der Rotationskurve entsprechen dagegen, wie es sein muss, recht genau der Halbwertsstelle und dem Scheitelwert der Dichroismuskurve.

Bei der Drehungskurve im kurzwelligen Teil der Absorptionsbande muss der Dichroismus des Restes unserer „Ketonbande“ bzw. der entsprechende Drehungsbeitrag mit berücksichtigt werden, was bisher aus äusseren Gründen nicht möglich gewesen ist. Ausserdem ist die Drehungskurve (noch in Heidelberg im August v. Js.) mit einem Spektrographen von kleinerer Dispersion aufgenommen worden, so dass die Einzelheiten bei dieser Kurve nicht mit der gleichen Genauigkeit in Erscheinung treten können, wie bei der Absorptions- und insbesondere bei der Dichroismuskurve, die mit grosser Dispersion aufgenommen wurde. Wir sehen darum von einer formelmässigen Erfassung der Erscheinungen zunächst ab und begnügen uns mit einer Beschreibung der wie uns scheint sehr wichtigen Ergebnisse, welche schon ohne Rechnung aus den vorliegenden Kurven folgen. Das für uns wichtige tritt nämlich bei bloss augenscheinlicher Betrachtung der Kurven schon überaus drastisch hervor.

Wir sehen vor allem (Kurve 1 und 3 der Fig. 1), dass bei unserer Bande von einer Konstanz des Anisotropiefaktors, d. h. von einer Proportionalität des Dichroismus mit der gewöhnlichen Absorption, von Parallelismus und Zusammenfallen der Maxima der Kurven 1 und 3 nicht die Rede ist. Die Bande zerfällt in einen gegen rot gelegenen Abschnitt mit starkem Zirkulardichroismus und in einen bezüglich der Absorption stärkeren Anteil mit sehr schwachem (vorläufig nicht genau gemessenem) Dichroismus. Die Drehung im Sichtbaren wird praktisch beherrscht durch den schwachen gegen rot gelegenen stark dichroitischen Anteil der Bande.

Trotz der so festgestellten Doppelnatur unserer Bande ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass es sich um die gewöhnliche normale Ketonbande handelt. Wir schliessen deshalb, dass die bisher stets als einheitlich betrachtete Ketonbande bei 2900 Å in Wirklichkeit gar nicht einheitlich ist, sondern eine Überlagerung darstellt von zwei

¹⁾ Vgl. Anmerkung 1 voriger Seite.

Absorptionsbanden, die zwar beide der Ketongruppe zugehören aber physikalisch ganz verschiedenen Übergangstypen (Elektronensprünge) entsprechen.

Dieser Schluss wird sehr wesentlich bekräftigt durch Beobachtungen, welche an den Spektren von Aldehyden gemacht worden sind:

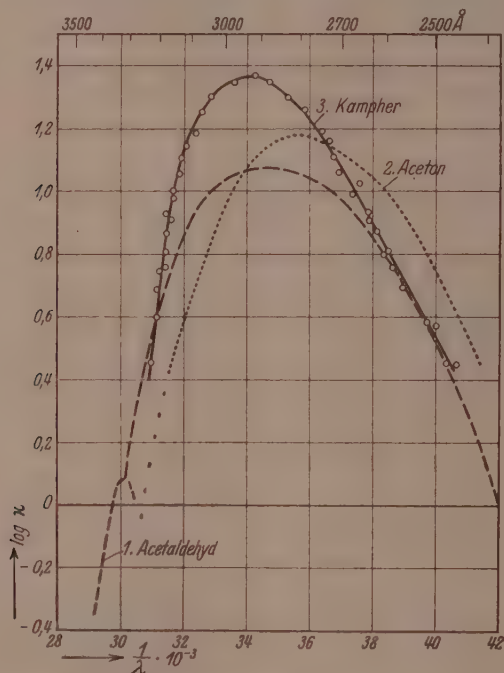


Fig. 2. Absorption von 1. Acetaldehyd in Hexan (nach S. A. Skov, loc. cit.). 2. Aceton in Hexan (nach G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 586. 1925). Im Langwelligen ist die Kurve nicht durchgemessen und in der Zeichnung wie angedeutet, extrapoliert. Es soll damit angedeutet sein, dass die beim Acetaldehyd vorhandene Nebenbande beim Aceton nach Messungen in Substanz und in anderen Lösungsmitteln völlig fehlt (J. BIELECKI und V. HENRI, Physikal. Z. 14, 1. 1913, sowie P. GROSSMANN, Z. physikal. Ch. 109, 305. 1924). 3. *d*-Campher in Hexan.

Die Aldehyde besitzen, wie bereits erwähnt, die „gleiche“ der CO-Gruppe zugehörige Absorptionsbande wie die Ketone (Fig. 2), doch weist die Aldehydbande im langwelligen Teil einen deutlichen Knick auf, der auf Zusammensetzung bzw. unvollständige Überlagerung von zwei Absorptionsbanden hinweist. Die Analyse der Dampfspektren,

und zwar namentlich des Formaldehyds zeigt unzweideutig, dass die Nebenbande einem anderen Elektronensprung als die Hauptbande entspricht. Was wir als Hauptbande bezeichnen, löst sich nämlich beim Formaldehyddampf nach V. HENRI und S. A. SKOV in ein System von Schwingungs- und Rotationsbanden auf; dieses System¹⁾ besteht aus Triplets, gehört einem bestimmten Elektronensprung zu, dem sich die Kernschwingungen und Rotationen in genau angebbarer und formelmässiger Weise überlagern. Dieser einheitlichen Gruppe schliesst sich im langwelligen ($\lambda = 2703 \text{ \AA}$) eine verhältnismässig schwache Bande an, die nicht zu der genannten Gruppe gehört, welche ein Dublett mit kleinerer Aufspaltung, nicht ein Triplett darstellt und die bei der Analyse der Rotationsbanden auch andere Trägheitsmomente als die Hauptbande liefert. Die Nebenbande hat also in bezug auf den Elektronenübergang einen anderen Ursprung. Bei den Absorptionsbanden der Ketone ist von dem besprochenen Knick nichts mehr zu sehen. Um so interessanter ist es, dass die Messung des Dichroismus die vollständig von der Hauptbande verdeckte Nebenbande mit voller Deutlichkeit zum Vorschein bringt.

Im übrigen ist auch an diesem Beispiel wieder recht charakteristisch, dass die ganz schwache Nebenbande der Carbonylgruppe des Camphers praktisch das ganze Drehungsvermögen der Substanz im sichtbaren durch ihren Drehungsbeitrag bestreitet. Die Carbonylbande des Camphers (Haupt- und Nebenbande zusammen) besitzt, wie aus den Werten der Absorptionskurve leicht zu berechnen ist²⁾, einen f -Wert von $f = 8 \cdot 10^{-4}$. Die f -Summe für die sämtlichen optischen Absorptionsbanden des Camphers beträgt etwa²⁾ $\Sigma f \simeq 60$. Die Nebenbande, die etwa den vierten Teil der gesamten Carbonylbande ausmachen dürfte, hat also etwa $f = 2 \cdot 10^{-4}$ und stellt den etwa $3 \cdot 10^{-5}$ -ten Teil der Gesamtabsorption des Moleküls dar. Ein so winziger Teil der Gesamtabsorption des Moleküls ist also optisch aktiv so wirksam, dass sein Drehungsbeitrag mehr als den des ganzen Molekülrestes ausmacht. Eine ganz analoge Feststellung bei Azido- und Brompropionsäure ist bereits bei einer früheren Gelegenheit²⁾ gemacht worden.

Es ist ferner interessant, darauf hinzuweisen, dass die stark aktive Nebenbande beim Campher wie erwähnt etwa den vierten Teil der

¹⁾ V. HENRI und S. A. SKOV, Z. Physik 49, 774. 1928. S. A. SKOV, J. Chim. physique 25, 665. 1928; 26, 1, 69. 1929. ²⁾ Vgl. z. B. W. KUHN und E. BRAUN, loc. cit.

Carbonylbande einnimmt, dass aber die entsprechende Nebenbande beim Formaldehyd (nach den Reproduktionen von V. HENRI und S. A. Skov roh zu schätzen) höchstens $\frac{1}{1000}$ der Gesamtbande repräsentiert. Die Nebenbande hat also in bezug auf Intensität beim Übergang von Formaldehyd zum Campher eine sehr wesentliche Erhöhung ihrer Intensität erfahren. Da die CO -Gruppe in Formaldehyd als weniger stark gestört zu betrachten ist als im Acetaldehyd und dort als weniger gestört als im Campher, so wird man wohl behaupten dürfen, dass die optisch so aktive Nebenbande des Camphers die ihr zukommende Intensität praktisch vollständig den Störungen verdankt, die vom Rest des Moleküls auf die CO -Gruppe ausgeübt werden. Wir kommen zu der Vorstellung, dass unsere Nebenbande bei der ideal ungestörten CO -Gruppe die Intensität (Übergangswahrscheinlichkeit) Null haben müsste, einem verbotenen Übergange entspricht und dass das Auftreten der Bande einer Durchbrechung von Auswahlregeln entspringt, die durch die Störungswirkung des Molekülrestes erzwungen wird. Das wäre in ähnlicher Weise zu denken wie etwa das Auftreten gewisser Linien im Hg -Spektrum, die gewöhnlich nicht auftreten, aber durch Magnetfelder oder ähnliche erzwungen werden können. Das optische Drehungsvermögen ruht also, wie wir jetzt bestimmt aussagen können, mit wesentlichen Teilen seines Betrages auf eigentlich verbotenen, durch Störungswirkungen der Nachbarn erzwungenen schwachen Absorptionsbanden. Dieses Ergebnis, das recht allgemeiner Natur zu sein scheint, ist in voller Übereinstimmung mit der grossen Empfindlichkeit der optischen Drehung äusseren Störungen gegenüber. Denn eine Absorptionsbande, die an und für sich erst einer Störung ihre Existenz verdankt, wird offenbar durch eine weiter von aussen hinzutretende Störung viel leichter in ihrem Charakter (Anisotropiefaktor) beeinflusst als eine intensive, einer normalen Molekülbindung entsprechende Absorptionsbande. Im übrigen kann auf Betrachtungen (loc. cit.), sowie auf Ausführungen in einer demnächst in den Naturwissenschaften erscheinenden Abhandlung hingewiesen werden.

Hier sei nur nochmals nachdrücklich darauf hingewiesen, dass solche schwache Absorptionsbanden auch dann, wenn sie von stärkeren völlig überdeckt sind, durch den Zirkulardichroismus in optisch aktiven Verbindungen recht leicht

und sicher nachgewiesen werden können und also ihre Individualität ungestört erhalten. Es dürfte damit gezeigt sein, dass der Zirkulardichroismus als wertvolles Hilfsmittel zur Analyse der Struktur von Absorptionsbanden betrachtet werden kann, indem er wichtige Feinheiten erfasst, die anderswie nicht oder nur schwer festzustellen sind.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung danken wir für Mittel, die uns für diese Untersuchungen gewährt worden sind.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Über die elektrischen Momente der stereoisomeren Hydrobenzoine.

7. Mitteilung über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen¹⁾.

Von

Arnold Weissberger und Rudolf Sängewald.

(Aus dem Chem. Laboratorium und dem Physikal. Institut der Universität Leipzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 31.)

Die elektrischen Momente der stereoisomeren Hydrobenzoine werden bei 25° gemessen und die Einflüsse gewinkelter Substituenten auf die Momente von Meso- und Racemformen erörtert. Es wird gezeigt, dass zur Bestimmung von Dipolmomenten auch Messungen in übersättigten Lösungen zu verwenden sind. Dabei werden die Momente von *d*-Weinsäuredimethylester und Traubensäuredimethylester angegeben.

Wie früher mitgeteilt wurde²⁾ unterscheiden sich die stereoisomeren α, β -Dichlor- α, β -diphenyläthane, die Stilbendichloride, beträchtlich in ihren elektrischen Momenten. Bei 25° hat α -Stilbendichlorid ein Moment von $1.27 \cdot 10^{-18}$, β -Stilbendichlorid ein solches von $2.75 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. Hieraus war zu schliessen, dass die $-CHClC_6H_5$ -Gruppen um die Äthan- $C-C$ -Bindungen nicht frei drehbar, sondern bestimmte Lagen bevorzugt sind.

A. WEISSBERGER und H. BACH konnten nun zeigen, dass α -Stilbendichlorid die Mesoform, β -Stilbendichlorid die Racemform ist³⁾. Die erste hat also das kleinere Moment.

Das ist bei einem Äthanderivat mit axialsymmetrischen Substituenten zu erwarten:

Es ist zu erwarten und hat sich gezeigt, dass die symmetrischesten Lagen eines Moleküls, d. h. diejenigen, in denen sich gleiche Substituenten zueinander in trans-Stellungen befinden, durch besondere Stabilität ausgezeichnet sind⁴⁾, und man darf annehmen, dass die

¹⁾ Frühere Veröffentlichungen dieser Reihe: Physikal. Z. **29**, 272. 1928; Z. physikal. Ch. (B) **3**, 367. 5, 237. 1929; Physikal. Z. **30**, 268, 792. 1929; Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930. ²⁾ Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930. ³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1095. 1931. ⁴⁾ P. DEBYE, Physikal. Z. **31**, 142. 1930; R. WIERL, Physikal. Z. **31**, 366. 1930; vgl. ferner K. WEISSENBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1526. 1926; L. MEYER, Z. anorg. Ch. **43**, 747. 1930.

Stabilität eines Moleküls in dieser Lage um so grösser ist, je mehr paarweise gleiche Substituenten zugleich in trans-Stellungen sein können. Sind aber Substituenten an benachbarten aliphatischen Kohlenstoffatomen in trans-Stellung, so kompensieren sich die durch sie verursachten elektrischen Momente¹⁾. Bei einer Mesoform (Konfiguration I, S. 402) befinden sich nun dann, wenn ein Paar gleicher Substituenten in trans-Stellung zueinander ist, auch alle übrigen Substituenten paarweise in trans-Lage. Bei einer optisch aktiven Verbindung bzw. einem Racemat oder Antipodengemisch (Konfiguration II) kann dagegen jeweils nur ein Substituentenpaar zueinander in trans-Stellung sein.

Bei den α, β -Dioxy- α, β -diphenyläthanen, Hydrobenzoin (Mesoform) und iso-Hydrobenzoin (Antipodengemisch), fanden wir bei 25° die folgenden Dipolmomente:

Hydrobenzoin $\mu = 2.0_5 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh.

iso-Hydrobenzoin $\mu = 2.6_7 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Die Messungen waren wegen der geringen Löslichkeit der Substanzen sehr schwierig. Dank einigen Massnahmen, über die im Versuchsteil näher berichtet wird, gelang es aber doch, die Verschiedenheit der Momente einwandfrei nachzuweisen. A. E. EIDE und O. HASSEL²⁾, die die Verbindungen wegen der Löslichkeitsverhältnisse bei höherer Temperatur (60°) untersuchten, haben dagegen für das Hydrobenzoin ein Moment von $2.33 \cdot 10^{-18}$, für das iso-Hydrobenzoin ein solches von $2.39 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh., d. h. übereinstimmende Momente angegeben.

Bei der Bewertung dieser Momente ist, wie schon früher von dem einen von uns (WEISSBERGER) betont wurde³⁾, zu bedenken, dass die Hydrobenzoine im Unterschied zu den Stilbendichloriden, in denen sämtliche an den Äthan-Kohlenstoffatomen sitzenden Substituenten axialsymmetrisch sind, gewinkelte Oxygruppen enthalten. Durch diese gewinkelten Substituenten wird der sterische Bau eines Moleküls ausserordentlich kompliziert. Man kann aber versuchen, durch verschiedene Überlegungen eine Vorstellung von dem Einfluss solcher Substituenten auf die elektrischen Momente von Meso- und Racemformen zu gewinnen⁴⁾:

¹⁾ J. ERRERA, J. Physique (6) 6, 390. 1925; Physikal. Z. 27, 764. 1926.

²⁾ A. E. EIDE und O. HASSEL, Tidskr. Kemi Bergvaesen Nr. 8, 1930; Z. Elektrochem. 36, 735. 1930. ³⁾ Z. Elektrochem. 36, 737. 1930. ⁴⁾ Wir diskutieren diese Frage der Anschaulichkeit halber speziell für Äthanderivate. Mutatis mutandis gelten diese Darlegungen natürlich auch für andere Verbindungen.

Nimmt man an, dass in einem Äthanderivat je ein an den beiden *C*-Atomen sitzender Substituent gewinkelt und frei¹⁾ drehbar ist, so zeigt eine einfache Rechnung²⁾ für die elektrischen Momente von Meso- und Racemformen eine starke Angleichung in allen Lagen um die Äthan—*C*—*C*-Achse. Unter Voraussetzungen, die für das elektrische Moment des *d*, *l*-Stilbendichlorides bei trans-Stellung 0, bei cis-Stellung 3.42 und bei freier Drehbarkeit $2.31 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. und für das meso-Stilbendichlorid in entsprechenden Lagen der Chloratome die Momente 0.52, 2.61 und $2.31 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. liefern, ergeben sich für iso-Hydrobenzoin bei entsprechenden Lagen der *O*-Atome die Momente 2.22, 2.23 und 2.15 und für Hydrobenzoin die Momente 2.13, 2.32 und $2.15 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Diese Verflachung der Kurve der potentiellen Energie bei Drehung um die Äthan—*C*—*C*-Bindung durch gewinkelte Substituenten muss weiter eine grössere Empfindlichkeit der Moleküle gegenüber wachsender kinetischer Energie bedingen; eine Steigerung der Messtemperatur wird also bei ihnen leichter als bei Verbindungen mit axialsymmetrischen Substituenten zur Auslösung praktisch freier Drehbarkeit, d. h. zum völligen Verschwinden des Unterschiedes in den elektrischen Momenten von Meso- und Racemformen führen.

Die freie Drehbarkeit der gewinkelten Substituenten ist freilich eine Voraussetzung, die für cis-Lagen an der Äthan—*C*—*C*-Achse bestimmt nicht erfüllt ist. Das ergeben unsere Beobachtungen an den para-, meta- und ortho-Dialkoxybenzolen³⁾; denn das Sinken ihrer Momente in der angegebenen Reihenfolge und die auffallende Kleinheit der Momente der ortho-Dialkoxybenzole zeigen, dass sich die Alkoxygruppen (*—O—R*) unter Drehung um die Kernkohlenstoff-

O-Bindungen um so mehr voneinander, d. h. in Lagen

$$\begin{array}{c} C \quad C \\ | \quad | \\ R-O \quad O-R \end{array}$$

spreizen, je näher die *C*-Atome, an die sie gebunden sind, beieinander stehen. Diese Spreizung aber wirkt, wie das folgende zeigt, bei den fraglichen Meso- und Racemformen wieder im Sinne einer Angleichung ihrer Momente, auch wenn bestimmte Lagen der Äthankohlenstoffatome um die Achsen ihrer Bindung bevorzugt sind.

¹⁾ Z. physikal. Ch. (B) 9, 133. 1930. Absatz a). ²⁾ Erscheint demnächst in der Physikal. Z. ³⁾ Physikal. Z. 30, 792. 1929, und zwar 794.

Wenn in den durch die Fig. 1 und 2 veranschaulichten Molekülen ein Substituentenpaar, nehmen wir an es sei β , gewinkelt ist, dann wird dessen Drehbarkeit um die $C-\beta$ -Bindungen nach den Erfahrungen an den Dialkoxybenzolen bei Molekülen der Konfiguration I in der gezeichneten Lage freier sein als in jeder anderen. Diese Lage selbst ist aber nach dem eingangs Gesagten in Molekülen der Konfiguration I gegenüber Molekülen der Konfiguration II mit trans-Lagen der β -Gruppen bevorzugt. So ergibt sich, dass die Wahrscheinlichkeit für die Existenz von Molekülen, in denen die gewinkelten Gruppen, z. B. die Oxygruppen in den Hydrobenzoinen, grösste Rotationsfreiheit

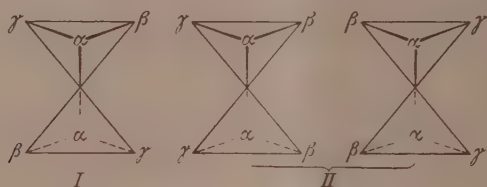


Fig. 1.

Fig. 2.

haben, bei den Mesoformen grösser ist als bei den aktiven bzw. Racemformen. In diesen sind dagegen diejenigen Moleküle begünstigter, in denen sich die gewinkelten Gruppen unter Drehung um die $C-\beta$ -Bindungen voneinander spreizen. Die Polarität gewinkelter Substituenten tritt also bei den Mesoformen im Dipolmoment der Moleküle mehr zutage als bei den aktiven oder Racemformen, und es ergibt sich wiederum eine Angleichung der Dipolmomente der beiden Formen.

Wegen der Differenzierung der Momente, die wir bei tieferer Temperatur gegenüber den Messungsergebnissen von EIDE und HASSEL fanden, ist man versucht anzunehmen, dass die Wärmeenergie bei 25° nicht mehr genügt, die innermolekularen orientierenden Kräfte glatt zu überwinden, während sie bei 60° hierfür ausreicht. Es könnte aber auch sein, dass die Messungen von EIDE und HASSEL einen Unterschied der Momente von der Grösse, wie wir ihn bei 25° fanden nicht ausschliessen und die Momente der Hydrobenzoinen bei 60° mit denen bei 25° identisch sind. Herr O. HASSEL ist wegen des Interesses, das die Untersuchungen bei 60° im Hinblick auf eine etwaige Änderung der Momente mit der Temperatur haben, damit beschäftigt, die Messungen EIDES mit unseren Substanzen zu wiederholen.

Dass die Spreizung der gewinkelten Substituenten für die Angleichung der Dipolmomente bei Meso- und Racemformen eine Rolle spielt, dürfte das Folgende zeigen.

Wie bei den Stilbendichloriden hat auch bei den Hydrobenzoinen die Mesoform das kleinere elektrische Moment, und ebenso liegen die Verhältnisse bei den Dichlorbernsteinsäuremethylestern¹⁾. In ihnen sind, vergleicht man sie mit den Stilbendichloriden, die axialsymmetrischen Phenylreste durch Carbomethoxygruppen ($-COOCH_3$) ersetzt und ihre Mesoform hat ein Dipolmoment von $2.47 \cdot 10^{-18}$, die Racemform ein solches von $2.93 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Ersetzt man in der Formel der Stilbendichloride aber Chloratome und Phenylreste durch gewinkelte — Oxy- und Carbäthoxy- ($-COOC_2H_5$) — Gruppen, so erhält man die stereoisomeren Weinsäurediäthylester und von diesen hat der meso-Weinsäurediäthylester das grössere Moment [$\mu_{38} = 3.69 \cdot 10^{-18}$ gegenüber $3.16 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh.²⁾].

Dieses Ergebnis lässt sich damit erklären, dass bei Anwesenheit von vier paarweise gleichen gewinkelten Gruppen an den Äthan-Kohlenstoffatomen der an den Dialkoxybenzolen studierte Spreizungseffekt den Effekt der trans-Einstellung der gleichen Substituenten an den Äthan-Kohlenstoffatomen unter deren Drehung um die Äthan-C—C-Bindung überwiegt. Mit einer Befreiung der Drehbarkeit der Äthan-Kohlenstoffatome wegen des Ersatzes von axialsymmetrischen durch gewinkelte Substituenten ist es dagegen nicht zu deuten³⁾ und soweit wir die Verhältnisse übersehen auch nicht mit der eigenartigen Summation der gewinkelten Gruppen.

Beschreibung der Versuche.

Die Dipolmessungen erfolgten in benzolischen Lösungen. Die Messmethode sowie ein graphisches Ausgleichsverfahren der Ergebnisse, welches besonders bei schlecht löslichen Stoffen unentbehrlich ist, sind an anderer Stelle⁴⁾ beschrieben worden. Der prozentuale Fehler

1) O. HASSEL und E. NÆSHAGEN, Tidskr. Kemi Bergvæsen 1930, Chem. Ztrblt. 1931, I. 893. 2) K. L. WOLF, Trans. Farad. Soc. 26, 315. 1930. 3) Wäre sie es, die die Angleichung der Momente von Meso- und Racemformen mit gewinkelten Substituenten bewirkt, so müsste man auch erwarten, dass die Weinsäureester bei der Messtemperatur von 38° keine Unterschiede in ihren Momenten mehr hätten, da vier gewinkelte Substituenten die Energiemaxima offenbar noch mehr verflachen als zwei. 4) A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Physikal. Z. 30, 792. 1929.

in der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes¹⁾ ist umgekehrt proportional der Konzentration, kann also bei kleinem Molenbruch der Lösung sehr erheblich werden. Nun gestattet aber die schlechte Löslichkeit des Hydro- und iso-Hydrobenzoin bei 25° nur Messungen bei sehr kleinen Konzentrationen. In nicht übersättigten Lösungen kann man bei dieser Temperatur Hydrobenzoin etwa bis 0.22 Molproz. iso-Hydrobenzoin bis etwa 0.42 Molproz. messen. Deshalb wurden zur Erreichung grösserer Messgenauigkeit die folgenden Massnahmen getroffen:

1. wurde die Zahl der Einzelmessungen gegenüber der bei anderen Momentbestimmungen erhöht.

2. wurde auch in übersättigten Lösungen gemessen.

Lösungen, welche bei 60° hergestellt wurden, gestatteten bei 25° beim Hydrobenzoin noch Messungen in Konzentrationen von 0.28 Molproz., beim besser löslichen iso-Hydrobenzoin in solchen von 0.45 Molproz.

Es besteht kein Grund zu der Annahme, dass die dielektrischen Eigenschaften von Lösungen bei Übersättigung eine Diskontinuität zeigen. Die aus übersättigten Lösungen ermittelten Polarisationswerte des gelösten Stoffes stimmten in der Tat beim Hydro- und iso-Hydrobenzoin innerhalb der Fehlergrenzen mit denen überein, die bei sehr kleinen Konzentrationen aus nicht übersättigten Lösungen gewonnen wurden. Allerdings sind diese Fehlergrenzen in unserem Falle verhältnismässig gross. Es ist daher von Wichtigkeit, die Bedeutungslosigkeit einer Übersättigung bei Dipolmessungen in verdünnten Lösungen auch aus genaueren Messungen an besser löslichen Substanzen zu ersehen. So haben wir das Moment des relativ gut löslichen *d*-Weinsäuredimethylesters in nicht übersättigten Lösungen (0.59 bis 1.05 Molproz.) zu 2.93 bestimmt, während der schlecht lösliche, im Bereiche von 0.45 bis 0.85 Molproz. ausschliesslich in übersättigten Lösungen messbare Traubensäuredimethylester das Moment 2.92 ergab. Also eine vollkommene Übereinstimmung zweier als identisch zu erwartender Momente trotz Messungen in einem Falle in ungesättigten, im anderen Falle in übersättigten Lösungen.

3. Wurde der in die Lösungen eintauchende variable Einplatten-Drehkondensator verbessert. Der Messbereich wurde durch zwei feste Anschlagzapfen genau fixiert, die Achse wurde, um elastische

¹⁾ Loc. cit. Formel 10.

Spannungen zu vermeiden, nur einmal und zwar in einem Konus gelagert, Spannungszuführung durch Federn wurde vermieden, da deren Deformation beim Drehen des Kondensators zu nicht konstanten Kapazitätsänderungen führen kann. Es ist bemerkenswert, dass der Kapazitätswert dieses Kondensators im reinen Lösungsmittel innerhalb eines Jahres einen Gang zeigte. Maximal- und Minimalwert unterschieden sich in dieser Zeit um etwa 2.5 % des Gesamtkapazitätswertes. Der Grund dafür dürfte in langsamen Veränderungen der zur Montage dienenden Pertinaxplatte zu suchen sein. Es sind aber auch kleine tägliche Kapazitätsschwankungen von etwa 2⁰/₁₀₀ bemerkbar. Die durch die Veränderung des Kondensators möglichen Fehler in den DK-Bestimmungen der Lösungen wurden vermieden, indem vor und nach jeder Kapazitätsmessung eine solche in reinem Benzol ausgeführt und deren Mittelwert der DK-Bestimmung zugrunde gelegt wurde. Die Abweichung der Werte jener beiden Messungen von reinem Benzol betrug stets weniger als $\pm 0.3^0/_{100}$. Wir halten diese Arbeitsweise für empfehlenswert, weil man sich bei ihr von dem Verhalten seiner Apparatur am einfachsten Rechenschaft gibt.

Es bedeutet in den folgenden Tabellen:

- μ = das Dipolmoment in elektrost. Einh.,
 - f_2 = den Molenbruch des gelösten Stoffes (in Prozenten),
 - d_4^{25} = die Dichte der Lösung
 - ϵ = die DK der Lösung
 - n^2 = das Quadrat des Brechungsindex der Lösung
- } bei 25° C,
- $P_{1,2}$ = die gesamte Molekularpolarisation des Flüssigkeitsgemisches (in Kubikzentimetern),
 - $P_{1,2}'$ = den optischen Anteil dieser Gesamtpolarisation (ermittelt durch Ersetzen von ϵ durch n^2),
 - P_2 = die gesamte Molekularpolarisation des gelösten Stoffes (in Kubikzentimetern),
 - P_2'' = den optischen Anteil der Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes (in Kubikzentimetern),
- $P_2 - P_2''$ ist dann die Polarisation des gelösten Stoffes infolge der Orientierung permanenter Dipole; aus ihr berechnet sich für eine Temperatur von 298° abs. das Dipolmoment μ nach der Formel $\mu = 0.21963 \cdot 10^{-18} \sqrt{P_2 - P_2''}$ elektrost. Einh.

f_2 (Proz.)	$d_{40}^{25^\circ}$	ϵ	n_D^{25}	$P_{1,2}$	$P'_{1,2}$	Bemerkungen
0	0.8731	2.282	2.2427	26.763	26.184	
0.5892	0.8772	2.352	2.2404	27.854	26.223	
0.8507	0.8789	2.381	2.2398	28.295	26.249	
1.0529	0.8801	2.411	2.2396	28.750	26.278	nicht übersättigt

$$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 185 \qquad \frac{dP'_{1,2}}{df_2} = 8.68 \qquad \begin{matrix} P_2 = 212 \\ P'_2 = 34.9 \end{matrix}$$

$$\mu = 2.9 \cdot 10^{-18} \quad (P'_2 \text{ berechnet } 36.266)$$

Traubensäuredimethylester $25.0 \pm 0.1^\circ$.

f_2 (Proz.)	d_4^{25}	ε	n_D^{25}	$P_{1,2}$	$P'_{1,2}$	Bemerkungen
0	0.8731	2.282	2.2427	26.763	26.184	} übersättigt
0.4501	0.8765	2.334	2.2416	27.564	26.216	
0.5877	0.8774	2.351	2.2416	27.829	26.235	
0.8419	0.8781	2.384	2.2409	28.361	27.248	
		$\frac{dP_{1,2}}{df_2} = 185$	$\frac{dP'_{1,2}}{df_2} = 9.40$	$P_2 = 212$	$P'_2 = 35.6$	
		$\mu = 2.9_2 \cdot 10^{-18} \quad (P'_2 \text{ berechnet } 36.266)$				

Hydrobenzoin wurde nach der von A. WEISSBERGER und H. BACH¹⁾ modifizierten Vorschrift von A. BREUER und TH. ZINCKE²⁾ dargestellt. Umkristallisiert aus Alkohol, Schmp. 135° bis 136° (*u*) 136.5° bis 137.5° (*k*).

iso-Hydrobenzoin wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung des Hydrobenzoins gewonnen und ferner nach A. CLAUS³⁾ dargestellt. Umkristallisiert aus Wasser, Schmp. 119° bis 120° (*u*) 120° bis 121° (*k*).

d-Weinsäuredimethylester wurde dargestellt nach R. ANSCHÜTZ und A. PICTET⁴⁾. Schmp. nach Umkristallisation aus Benzol 48° bis 50° (*u*).

Traubensäuredimethylester wurde dargestellt nach R. ANSCHÜTZ und A. PICTET⁴⁾. Schmp. nach Umkristallisation aus Benzol 86.5° bis 88.5° (*u*).

1) J. pr. Ch. **127**, 260. 1930. 2) Lieb. Ann. **198**, 150. 1879.

Ann. **137**, 92. 1866.

4) Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 1175. 1880.

3) Lieb.

Über die Natur der einfachen Bindungen.

S. Mitteilung über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen¹⁾.

Von

Arnold Weissberger.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 4. 31.)

Es werden Gründe dagegen geltend gemacht, dass sich in organischen Molekülen gewinkelte Gruppen an einfachen Bindungen starr gegeneinander in Lagen geringer Symmetrie einstellen.

In der 6. Mitteilung dieser Reihe²⁾ wurden die möglichen Annahmen über die Natur einfacher Bindungen folgendermassen formuliert:

a) Die Atome sind um die einfachen Bindungen frei drehbar. Alle Lagen zwischen 0° und 360° haben die gleiche Wahrscheinlichkeit.

b) Die Atome nehmen infolge der gegenseitigen Anziehung und Abstossung der verschiedenen an ihnen sitzenden Atome und Gruppen eine (und zwar nur eine) stabile Gleichgewichtslage ein.

c) Hemmende Einflüsse (Anziehung und Abstossung der Substituenten) sind vorhanden, aber klein gegenüber der Wärmeenergie. In diesem Falle ist es mit den chemischen Erfahrungen auch verträglich, dass mehrere Konfigurationen durch Energieminima ausgezeichnet sind.

Durch die Verschiedenheit der elektrischen Momente der stereoisomeren inaktiven Stilbendichloride wurde für diese zuungunsten der Annahme a) entschieden.

Da der Grund für die Bevorzugung bestimmter Lagen um die Äthan—C—C-Bindungen in der gegenseitigen Beeinflussung der an diesen Kohlenstoffatomen sitzenden Gruppen zu sehen ist (siehe unten), darf dieser Befund auf die übrigen Äthanderivate mit mindestens zwei in ihren Bindungsmomenten³⁾ verschiedenen Substituenten an jedem Äthan-Kohlenstoffatom übertragen werden.

¹⁾ 7. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) 12, 399. 1931. ²⁾ A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) 9, 133. 1930. ³⁾ A. EUCKEN und L. MEYER, Physikal. Z. 30, 197. 1929. K. L. WOLF, Zt. physikal. Ch. (B) 3, 128. 1929.

Es wurde ferner gesagt, dass die Spaltbarkeit in optische Antipoden für einige bicyclische Verbindungen im Sinne der Annahme b) entscheidet. Wie erwähnt wurde, ist der Grund für die Festlegung der Moleküle in den bestimmten Lagen die Grösse und Ladung der Substituenten in Orthostellung zu der die Ringe verknüpfenden Bindung. Es besteht deshalb natürlich eine gewisse, eben die durch die wirksamen¹⁾ Volumina der betreffenden Substituenten noch erlaubte, Schwingungsfreiheit.

Einen ganz extremen Standpunkt nehmen dagegen E. BERGMANN und L. ENGEL²⁾ ein, die die Annahme machen, dass durch einfache Bindungen verknüpfte Gruppen sich in einer bestimmten Lage um die Achse der einfachen Bindung festlegen. Sie nehmen das nicht nur bei den erwähnten bicyclischen Stoffen an, sondern auch bei Benzolderivaten mit para-ständigen gewinkelten Gruppen und bei Verbindungen des Typus $CH_2X.CH_2X$. Auf Grund dieser Vorstellung berechnen sie — ohne Berücksichtigung von Schwingungen³⁾, von denen freilich gesprochen wird⁴⁾ — mit Hilfe der Bindungsmomente aus den Dipolmomenten der betreffenden Stoffe, welche Winkel die Projektionen der Substituenten auf eine zur 1,4-Achse des Benzols bzw. zur Äthan- $C-C$ -Bindung senkrechte Ebene miteinander bilden. Sie ziehen „aus den vorliegenden Dipolmessungen an Verbindungen des Typus CH_2X-CH_2X den Schluss, dass die fragliche räumliche Konfiguration in allen Fällen durch etwa denselben Winkel β charakterisiert ist, um den man die eine Molekülhälfte aus der Lage möglicher Näherung der Substituenten X gegen die andere verdrehen muss, um das Modell mit dem realen Molekül zur Deckung zu bringen. Dieser Winkel hat im Durchschnitt die Grösse $\beta = 130^\circ$ “⁵⁾. Für den entsprechenden Winkel der CHO -Gruppen im p -Phthalaldehyd errechnen sie $85^\circ 14'$, „also nahezu 90° “.

So verlockend die Annahmen der genannten Autoren wegen der Möglichkeit, auf ihrer Grundlage übersichtliche Berechnungen mit

¹⁾ Vgl. R. ADAMS, J. Am. chem. Soc. **52**, 4471. 1930. A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Physikal. Z. **30**, 792. 1929, und zwar S. 794. ²⁾ E. BERGMANN und L. ENGEL, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111. 1930. ³⁾ Schwingungen um eine Mittellage können das elektrische Moment einer Verbindung in verschiedener Weise beeinflussen. Solche um eine trans-Lage, der an sich kein Moment entspricht, führen zu einem Moment, solche um eine cis-Lage, der das grösste Moment entspricht, verringern dieses. Bei Zwischenlagen wirken sie im einen oder anderen Sinne bzw. sind sie (in erster Näherung bei 90°) ohne Einfluss. ⁴⁾ Loc. cit., S. 130, 131. ⁵⁾ Physikal. Z. **32**, 263. 1931.

Hilfe von elektrischen Momenten anzustellen, sein mögen, so wenig wahrscheinlich sind sie:

Das Moment des *s*-Dichloräthans, mit dem BERGMANN und ENGEL speziell für dieses den Winkel β zu 120° berechnen, ist $1.8 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. [Nach den Messungen von L. MEYER¹⁾ sowie von R. SÄNGER²⁾ dürfte dieser Wert um etwa $0.4 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. zu hoch liegen, sodass sich der fragliche Winkel etwas stumpfer ergibt.] Die beiden CH_2Cl -Gruppen können nun dadurch um etwa 4 \AA auseinandergerückt werden, dass man sie in para-Stellung an einen Benzolring knüpft. Die in der Formel $\langle \quad \rangle$ durch Pfeile markierten Kohlenstoffbindungen werden dabei nicht verwinkelt. Das zeigt die elektrische Neutralität der mit gleichen axialsymmetrischen Atomen oder Gruppen in para-Stellung substituierten Derivate des Benzols. Das resultierende *p*-Xylylendichlorid hat ein Moment von $2.23 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh.³⁾. Unter Annahme freier Drehbarkeit a) um die Äthan—C—C-Bindung errechnet sich für das *s*-Dichloräthan der Wert $2.4 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh.⁴⁾, dem das Moment des *p*-Xylylendichlorids also nahe kommt. Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man eine nach Messungen von A. PARTS⁵⁾ wahrscheinliche Verdrückung der Methankohlenstofftetraeder durch den Benzolring berücksichtigt.

Es darf hieraus in Übereinstimmung mit den Berechnungen von L. MEYER über den Einfluss des Abstandes auf die Drehbarkeit von Gruppen und dem Ergebnis des Vergleiches von *p*-Benzol- und *p*, *p'*-Diphenylderivaten mit gewinkelten Substituenten⁶⁾ geschlossen werden, dass sich die Chlormethylengruppen in der durch den Benzolring bedingten Entfernung nicht mehr oder nur noch wenig beeinflussen und unter den Bedingungen der Messung alle Lagen von 0 bis 2π annähernd gleich wahrscheinlich sind.

Rechnet man nach BERGMANN und ENGEL mit dem Werte 2.23 für das *p*-Xylylendichlorid einen Winkel für die Chlormethylengruppen aus, so muss man nahezu 90° erhalten; denn der letztere von diesen Autoren auch für den *p*-Phthalaldehyd (siehe oben)

¹⁾ L. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) 8, 27. 1930. ²⁾ R. SÄNGER, Physikal. Z. 32, 21. 1931. ³⁾ A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) 9.

133. 1930. ⁴⁾ H. SACK, Dipolmomente und Molekularstruktur, S. 359. Ergebn. d. exakt. Naturw. 8. Berlin 1929. R. SÄNGER, Physikal. Z. 32, 21. 1931. ⁵⁾ A. PARTS, Z. physikal. Ch. (B) 12, 312. 1931. ⁶⁾ A. WEISSBERGER und J. W. WILLIAMS, Z. physikal. Ch. (B) 3, 367. 1929. A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) 5, 237. 1929.

errechnete Winkel ergibt sich nach ihrer Rechenmethode immer dann, wenn die betreffenden Substituenten nach Annahme a) (S. 408) frei drehbar sind. Bei freier Drehbarkeit zweier gleicher Gruppen mit dem zur Drehachse senkrechten Vektor A ist nämlich das resultierende Moment $\mu \perp A$ 2, und es ist als Diagonale im Quadrat ebenfalls $A \perp 2$, wenn sich die Projektionen der beiden Vektoren A in einer zur Drehachse senkrechten Ebene unter 90° schneiden. Den letzteren Winkel für reell zu halten, erscheint ganz abwegig.

Es ist verständlich, dass sich die Chlormethylengruppen im Dichloräthan, wo sie einander wesentlich näher stehen als im *p*-Xylylendichlorid, stören, aber nicht, dass sie sich in der von BERGMANN und ENGEL angenommenen Weise festlegen. Die gegenseitige Beeinflussung erfolgt dadurch, dass sich die gleich geladenen Atome abstoßen und die verschieden geladenen anziehen¹⁾. Dabei werden, wie L. MEYER²⁾ ausführlich zeigte, je nach der kinetischen Energie der Moleküle zwei Lagen begünstigt: Bei Molekülen mit relativ niedriger kinetischer Energie sind die Lagen bevorzugt, in denen gleichgeladene Atome, z. B. die Chloratome im *s*-Dichloräthan, möglichst weit voneinander entfernt sind (trans-Stellung), da diese Lagen Minima der potentiellen Energie darstellen. Bei Molekülen von einer kinetischen Energie, die zur Rotationsanregung ausreicht, wird, sieht man von Komplikationen bei grossen Stosszahlen ab, in Lagen grösster potentieller Energie, also in denen, wo gleich geladene Atome einander am nächsten sind (cis-Stellung), eine Bremsung erfolgen, d. h. eine Begünstigung dieser Lagen. Vielleicht führen ausser diesen auch noch andere Gründe zu einer Begünstigung der cis-Lage. Hierfür könnten die Untersuchungen von L. EBERT und R. BÜLL³⁾ über das Gleichgewicht der Dichloräthylene zu sprechen, nach denen das cis-Isomere eine höhere Stabilität als die trans-Form hat⁴⁾.

Cis- und trans-Lagen sind aber solche hoher Symmetrie.

BERGMANN und ENGEL nehmen dagegen ganz unsymmetrische Gebilde als stabil an. Macht man mit ihnen die Annahme,

1) JOH. WISLICENUS, Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, Abh. Sächs. Ges. 24, 14 ff. 1887. A. HANTZSCH, Stereochemie, Leipzig 1904, S. 66 ff. 2) L. MEYER, Z. angew. Ch. 34, 747. 1930. 3) L. EBERT und R. BÜLL, Z. physikal. Ch. (A) 152, 451. 1931. 4) Vielleicht ist es möglich, in einem elektrischen Feld cis-*s*-Dichloräthan (mit elektrischem Moment) und trans-*s*-Dichloräthan (ohne Moment) voneinander zu trennen und die verschiedenen Konfigurationen nachzuweisen.

dass eine Verzerrung der Kohlenstofftetraeder in den Verbindungen des Typus $\text{CH}_3\text{X} \cdot \text{CH}_3\text{X}$ in erster Näherung zu vernachlässigen ist, so lässt sich das *s*-Dichloräthan in der durch die Figuren veranschaulichten Weise projizieren. Das ausgezogene gleichseitige Dreieck stellt eine Fläche des einen Tetraeders, das punktierte eine solche des anderen, der Punkt in der Mitte die Äthan- $\text{C}-\text{C}$ -Achse, die Fig. 1 also ein Molekül in *trans*-Stellung dar. Die Fig. 2 entspricht einem Molekül in der nach BERGMANN und ENGEL stabilen Lage. Die Abstände zwi-

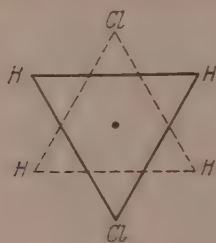


Fig. 1.

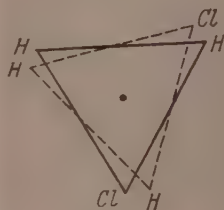


Fig. 2.

sehen dem Chloratom der einen und den beiden Wasserstoffatomen der anderen Molekülhälfte sind verschieden, ohne dass einzusehen wäre, wodurch die Verdrillung des Moleküls bedingt sein sollte; denn eine Analogie zu Fällen, wie dem des Wassermoleküls, wo die Polarisierbarkeit des negativen und daher grossen Sauerstoffatoms und die starke Annäherung der Protonen für die Verbindungslinie der drei Kerne einen Winkel erwarten lässt¹⁾, d. h. ein Gebilde mit dem *cis*-Dichloräthan entsprechender Symmetrie, besteht nicht.

¹⁾ F. HUND, Z. Physik **31**, 81. 1925. **32**, 1. 1925.

Berichtigung zu der Arbeit „Kristallbau der Verbindung Fe_2B “.

Von

Gunnar Hägg.

(Eingegangen am 20. 1. 31.)

Die vom Verfasser früher angenommene Fe_2B -Struktur bekommt, wenn der vertikale Parameter der Fe -Atome genau $\frac{1}{4}$ ist, höhere Symmetrie als angegeben wurde. Die Analogie zwischen dieser Fe_2B -Struktur und der Struktur von $CuAl_2$ wird hervorgehoben.

Herr Dr. C. HERMANN, Stuttgart, machte den Verfasser freundlicherweise auf einen Umstand aufmerksam, der in dem oben erwähnten Aufsatz¹⁾ übersehen wurde. Obwohl dadurch die erhaltene Atomgruppierung nicht beeinflusst wird, erschien eine Berichtigung doch angebracht.

Wenn der vertikale Parameter p der Fe -Atome genau $\frac{1}{4}$ wird, steigt nämlich die Symmetrie der Struktur von V_d^{11} auf D_{4h}^{18} . Dieses Verhalten entging dem Verfasser, weil bei der Raumgruppendiffeussion die Raumgruppe D_{4h}^{18} infolge eines Rechenfehlers ausgeschlossen wurde. Die höchstsymmetrische mögliche Struktur wurde darum erst in V_d^{11} gefunden, wo die Fe -Atome einen Freiheitsgrad auch in der Richtung der tetragonalen Achse bekamen.

Ob die Fe -Atome in der genannten Richtung einen Freiheitsgrad besitzen (wobei p sehr nahe $\frac{1}{4}$ ist) oder nicht, lässt sich aus den experimentellen Daten nicht entscheiden. Von den diesen beiden Möglichkeiten entsprechenden Raumgruppen V_d^{11} und D_{4h}^{18} ist aber die letztere als diejenige mit der höchsten Symmetrie am wahrscheinlichsten.

Die von FRIAUF²⁾ angegebene $CuAl_2$ -Struktur ist mit der vom Verfasser angenommenen Struktur von Fe_2B vollkommen analog. Das Achsenverhältnis von $CuAl_2$ ist 0.806 und also nicht weit von dem vom Verfasser für die Fe_2B -Struktur als ideal angegebenen Wert 0.8165 entfernt. Der Wert des horizontalen Parameters der achtzähligen Lage, der bei Fe_2B sehr nahe $\frac{1}{6}$ sein muss, ist nach FRIAUF bei $CuAl_2$ 0.158, was nicht weit von $\frac{1}{6}$ entfernt ist. FRIAUF findet offenbar keinen Anlass, die Al -Atome einem Freiheitsgrad in der

¹⁾ G. HÄGG, Z. physikal. Ch. (B) 11, 152. 1930.
chem. Soc. 49, 3107. 1927.

²⁾ J. B. FRIAUF, J. Am.

c -Richtung zuzuteilen und nimmt daher die Raumgruppe D_{4h}^{18} an. Es ist auch aus diesem Grunde wahrscheinlich, dass Fe_2B dieser Raumgruppe angehört.

Die Übereinstimmung der vom Verfasser angegebenen Atomgruppierung von Fe_2B mit der der $CuAl_2$ -Struktur spricht auch stark zugunsten jener Atomgruppierung im Vergleich zu der von WEVER und MÜLLER angenommenen.

In diesem Zusammenhang wünscht der Verfasser auch einen Schreibfehler in der Fe_2B -Arbeit zu erwähnen, der der Aufmerksamkeit des Lesers nicht entgehen kann. Bei den Koordinatenangaben der Fe -Atome werden nämlich die Koordinaten von zwei Atomen als m, m, p und $m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - m, p + \frac{1}{2}$ statt m, m, p und $m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - m, \frac{1}{2} - p$ angegeben. In den Figuren sowie bei allen Berechnungen sind die richtigen Koordinaten verwendet.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
Januar 1931.

Über das Problem der Überhitzbarkeit von Kristallkeimen.

Von

R. Bloch, Th. Brings und Werner Kuhn.

(Aus dem Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 31.)

Es wird die Beständigkeit von Kristallkeimen in überhitzten Schmelzen durch kinetische Betrachtungen über den Schmelzvorgang begründet, indem gezeigt wird, dass kleine Kristalle langsamer schmelzen, obwohl sie thermodynamisch mindestens ebenso instabil sind wie die grossen Kristalle bei entsprechender Temperatur. Es ist dabei wesentlich, dass der Schmelzvorgang als Oberflächenerscheinung aufgefasst wird, bei welcher (nach KOSSEL und STRANSKY) das Abrollen einer verletzten Begrenzungsfläche rasch, das Einreissen von Lücken und unverletzten Begrenzungsflächen dagegen langsam und mit Aufwendung von Aktivierungsenergie erfolgt. Durch besondere Betrachtungen werden auch die Schwankungserscheinungen erfasst, welche aus statistischen Gründen auftreten, wenn grössere Kristalle bis auf Keimgrösse abgebaut werden.

1. Existenz der Kristallkeime.

Es ist bekannt, dass bei vielen Substanzen, die durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in den flüssigen Zustand übergeführt worden sind, beim nachherigen Abkühlen mehr oder weniger ausgeprägte Unterkühlungserscheinungen beobachtet werden. Es ist dabei der Grad der Unterkühlung oder wie man sich auch umgekehrt ausdrücken kann, die Bereitschaft der Substanz zur Kristallisation, in hohem Masse von der Vorgeschichte der Substanz abhängig. Analoge Erscheinungen finden sich bei der Kristallisation aus gesättigten bzw. übersättigten Lösungen. Auch die Form (Modifikation) und Grösse der zu erwartenden Kristalle hängt von der Vorbehandlung des Präparates ab.

Piperonal¹⁾ erstarrt grobkörniger, wenn man die Schmelze bei 70° C einige Zeit erhitzt, als wenn man sie gleich lang bei 50° C tempert. Ganz ähnlich verhält sich 4-Brom-1,3-dinitrobenzol²⁾, Betol¹⁾, Palmitinsäure¹⁾, Salol²⁾, Benzophenon³⁾. Es spielt auch die Dauer der Erhitzung bei den Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes eine Rolle, indem die Neigung zur Kristallisation bei längerer Er-

¹⁾ P. OTHMER, Z. anorg. Ch. 91, 226. 1915. ²⁾ H. MÖLLER, Diss. Greifswald 1924. ³⁾ H. SCHAUM und SCHOENBECK, Ann. Physik 8, 652. 1902.

hitzungsdauer abnimmt. Ferner ist nicht nur für die Umwandlung fest-flüssig bei verschiedenen Substanzen ein „Gedächtnis“ festgestellt, sondern auch bei Umwandlungen fest-fest¹⁾.

Zur Erklärung ist bekanntlich die Annahme vorgeschlagen worden²⁾, dass in der z. B. flüssigen Phase noch Keime der festen Phase vorhanden sind und dass diese der Schmelze das Gedächtnis für ihren früheren Zustand verleihen. Diese Keime sollten auf Grund der oben genannten Feststellungen die folgenden charakteristischen Merkmale tragen: Sie sind über den Schmelzpunkt der festen Substanz hinaus erhitzbar. Sie lassen sich bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes durch andauerndes Erhitzen zerstören und beides gilt sowohl für Schmelzen reiner Stoffe wie für Lösungen.

Das Merkwürdige und, man darf wohl sagen Unverständliche bei dieser Annahme liegt darin, dass bei einer bestimmten Temperatur ganz kleine Kristallfitter in der Schmelze sagen wir 10 bis 20 mal länger aushalten sollen, als die Zeit beträgt, die für das „völlige“ Abschmelzen, d. h. makroskopische Verschwinden eines etwa 1 mm grossen Kristalls benötigt wird. Die Unverständlichkeit liegt hauptsächlich darin begründet, dass man sich, von Beobachtungen an makroskopischen Kristallen geleitet vorstellt, die lineare Ausdehnung eines Kristalls müsste bei gegebener Temperatur ungefähr proportional der Zeit abnehmen (Kurve 1 in Fig. 2).

Es soll nun im folgenden versucht werden, die letztgenannte Vorstellung zu berichtigen und damit ein Verständnis für die Beständigkeit von Kristallkeimen zu erhalten durch genauere Betrachtung des Schmelzvorganges und insbesondere der Kinetik desselben. In weitem Umfange werden wir dabei Gebrauch machen von Vorstellungen, welche insbesondere von KOSSEL³⁾ und von STRANSKY⁴⁾ über die Vorgänge beim Kristallwachstum eingeführt worden sind.

2. Vorgang des Schmelzens.

Ein wesentlicher Punkt ist bei diesen Betrachtungen die Vorstellung, dass der Vorgang beim Schmelzen eines Kristalls nicht als ein Zusammenbrechen des Kristallgitters von Innen heraus, sondern als eine Art Auflösung des Kristalls in der ihn umgebenden Schmelze betrachtet wird, dass das Schmelzen nicht nur aus Gründen der Wärme-

¹⁾ R. BLOCH u. H. MÖLLER, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 245. 1931. ²⁾ H. MÖLLER, loc. cit. ³⁾ KOSSEL, Naturw. **18**, 201. 1930. ⁴⁾ J. M. STRANSKY, Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928; Jahrbuch d. Univ. Sofia **24**, II. 297.

zufuhr, sondern auch vom dynamischen Standpunkt aus eine Oberflächenerscheinung ist. Diese Auffassung, die wohl die einzig haltbare sein dürfte, ist schon vor langem mit grosser Bestimmtheit insbesondere von TAMMANN¹⁾ vertreten worden. Zu ihrer expliziten Begründung möge z. B. auf die folgenden einfachen Überlegungen hingewiesen werden.

a) Am Schmelzpunkt ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls gleich der Schmelzgeschwindigkeit, da der Vorgang als ein dynamisches Gleichgewicht betrachtet werden muss; da das Wachsen ein Oberflächenvorgang ist, muss es auch das Schmelzen sein und da in der Schmelze keine statistische Zusammenballung zu Kristallen vorkommt, kann auch ein Zusammenfallen des Kristallgitters in sich als statistischer Vorgang keine Rolle spielen.

b) Wenn der Schmelze ein kleiner Zusatz gemacht wird, so sinkt der Schmelzpunkt, aber die Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit bleiben praktisch dieselben. Da die Auflösung in der verunreinigten Schmelze ganz sicher ein Oberflächenvorgang ist, indem der Kristall selber nicht verunreinigt wird, und seinen Schmelzpunkt auf Grund der veränderten Verhältnisse in der Schmelze ändert, so würde es sehr sonderbar sein, wenn bei Übergang zur Verunreinigung Null der Schmelze die sämtlichen Geschwindigkeiten dieselben blieben, aber der Schmelzvorgang seinen Charakter prinzipiell ändern würde,

c) In experimenteller Weise wird die Vorstellung dadurch gestützt, dass es Kristalle gibt, die auch makroskopisch über den Schmelzpunkt erhitzt werden können²⁾. Sie schmelzen dann natürlich, aber von der Oberfläche her; sie fallen nicht von innen heraus zusammen.

3. Kinetik des Schmelzvorganges.

Ein weiterhin wesentliches Argument für diese Auffassung, welches gleichzeitig zu einer kinetischen Betrachtung des Schmelzvorganges überleitet, ist die Tatsache, dass beim Abschmelzen eines Kristalls dauernd scharfe Ecken und Kanten³⁾ erhalten bleiben, was unverständlich sein würde, wenn das Abschmelzen nur eine Angelegenheit der Wärmezufuhr wäre. An diesem Punkte ist es wesentlich, eine Betrachtungsweise zu verwenden, welche gleichzeitig von KOSSEL⁴⁾

1) G. TAMMANN, Z. physikal. Ch. 68, 265. 1910. 2) G. TAMMANN, loc. cit.

3) Das gilt allerdings nur in Fällen geringer Oberflächenspannung. Hierher gehört aber das Schmelzen (vgl. S. 422). 4) KOSSEL, loc. cit.

und von STRANSKY¹⁾ zur Erklärung der Flächenausbildung an Kristallen angewendet worden ist. Diesen Betrachtungen gemäss, würden wir uns z. B. das Schmelzen eines Kristalls, den Abbau einer Kristallfläche in der folgenden Weise vorzustellen haben:

Wenn bei einem gegebenen Kristall die Bausteine einer bestimmten Begrenzungsfläche, z. B. der Ebene 001 der Fig. 1 entfernt werden sollen, so kann man sich dabei verschiedene Fälle denken. Es können Bausteine mitten aus der vollbesetzten Begrenzungsebene entfernt werden (Punkt *a*). Dieser Vorgang ist unwahrscheinlich, weil die Kräfte der Nachbarn auf diese Bausteine zu vollständig und regelmässig einwirken. Er wird für den Abbau nicht in Frage kommen.

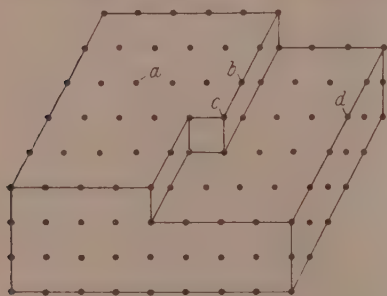


Fig. 1.

Leichter ist der Abbau an einem Punkte *b* und noch leichter am Punkte *c*, weil dort durch Fortfallen eines Teiles der Nachbarmoleküle die Bindungen schwächer als inmitten einer vollständig entwickelten Fläche ist. In einer angebrochenen Kristallfläche wird darum die Reihe *c*—*b* sehr rasch abgebaut werden. Ist sie verschwunden, so wird die nächste Reihe der angebrochenen Ebene ebenfalls

verhältnismässig rasch angegriffen werden, und abgerollt. Eine Verzögerung tritt erst beim nächsten Schritt ein, wo eine ganz neue vorerst intakte Begrenzungsebene angegriffen werden soll. Es wird also eine angebrochene Reihe oder Ebene der Begrenzungsfläche verhältnismässig sehr rasch abgebaut und die Geschwindigkeit mit der die Kristallgrösse abnimmt, ist bedingt durch den langsamsten der für die Reaktion notwendigen Vorgänge²⁾, durch die Geschwindigkeit mit der in intakten Begrenzungsflächen Lücken gerissen werden. Das Einreissen einer Lücke bedeutet gewissermassen die Aktivierungswärme für das Abrollen einer Begrenzungsfläche. In dieser Weise erklärt man sehr zwanglos die Tatsache, dass während des Abbaus (und auf Grund analoger Überlegungen auch während des Aufbaus) eines Kristalls stets vollständig intakte Ebenen als Begrenzungsflächen erhalten werden.

¹⁾ J. M. STRANSKY, loc. cit.
298. 1926.

²⁾ VOLMER und WEBER, Z. physikal. Ch. 119,

Nun ist das Einreissen einer Lücke in einer intakten Begrenzungsfläche offenbar in zweierlei Weise möglich; es können Moleküle vom Typus a , also mitten aus der Fläche herausgelöst werden, andererseits Moleküle vom Typus d , also von der Kante. Ist der Kristall ein Würfel von der Länge l und ist der Abstand zweier Moleküle längs der Kante gleich q , so finden sich offenbar $\left(\frac{l}{q}\right)^2$ -Moleküle vom Typus a in einer Begrenzungsfläche und $\frac{l}{q}$ -Moleküle vom Typus d in einer Kante des Würfels. Wenn das Anbrechen und damit das Abrollen einer Begrenzungsfläche durch Moleküle vom Typus a besorgt wird, so wäre das Gesetz, nach dem die Kristallkante sich verkürzt, offenbar:

$$-\frac{dl}{dt} = k_a \left(\frac{l}{q}\right)^2; \quad l = \frac{l_0}{k_a' t + 1}, \quad (1)$$

wo k_a eine Konstante, $k_a' = k_a \frac{l_0}{q^2}$ ist, also ebenfalls eine Konstante bedeutet (man vgl. Fig. 2, Kurve 3).

Indessen ist schon bemerkt worden, dass die Moleküle vom Typus a infolge der vollständigen Deckung durch die Umgebung sehr fest gebunden sind, dass die Konstante k_a sehr klein wird;

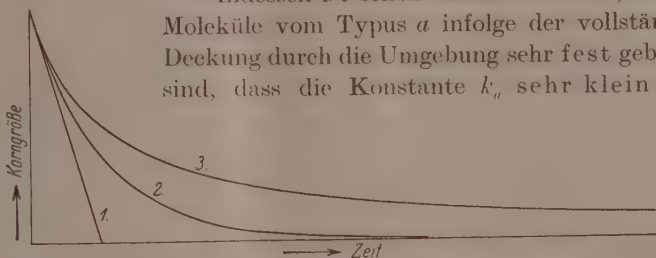


Fig. 2. Abhängigkeit der Kantenlänge eines schmelzenden Kristalls von der Zeit. 1. Abnahme proportional der Zeit. 2. Abnahme nach Formel (2). 3. Abnahme nach Formel (1).

infolgedessen ist es möglich oder sogar wahrscheinlich, dass das Anbrechen einer Begrenzungsfläche beherrscht wird durch die Geschwindigkeit mit der die Moleküle vom Typus d aus ihrem Verbinde (Kante) herausgerissen werden. Da dann das Anreissen einer Kante das sofortige Verschwinden der Begrenzungsebene, also eine Verkürzung der Kantenlänge des Kristalls um die Grösse q zur Folge hat, wird in diesem Falle

$$-\frac{dl}{dt} = k_d \frac{l}{q} = kl; \quad l = l_0 e^{-kt},$$

wo k_d eine neue Konstante ist (man vgl. Fig. 2, Kurve 2).

Wenn die Voraussetzungen für Formel (1) erfüllt sind, so bedeutet eine Verkürzung der Kantenlänge des Kristalls von l_0 auf $\frac{l_0}{10}$ eine Herabsetzung der Schmelzgeschwindigkeit auf den hundertsten Teil des Anfangsbetrages, im Falle der Gültigkeit von (2) eine Herabsetzung auf den zehnten Teil. In beiden Fällen ist die Abnahme der Kantenlänge des Kristalls keineswegs linear in der Zeit. Die kleinen Kristalle schmelzen langsamer ab als die grossen. Der Grund für diese Haltbarkeit ist kinetischer, nicht thermodynamischer Art (vgl. auch S. 422).

Von den beiden zur Diskussion stehenden Möglichkeiten (1) und (2) ist, wie wir soeben sahen, die zweite die zur Erklärung einer langen Haltbarkeit von Keimen weniger günstige Annahme. Sie dürfte aber aus den schon erwähnten Gründen ($k_v \gg k_u$) in vielen Fällen die zutreffende sein, wenn wir auch eine teilweise Gültigkeit der günstigeren Annahme (1) nicht ganz ausschliessen wollen. Auf jeden Fall übertreiben wir das aus der kinetischen Betrachtung des Schmelzvorganges entspringende Argument nicht, wenn wir die Annahme (2) zugrunde legen und zeigen, dass sie genügt, um die beobachtete Keimbeständigkeit verständlich zu machen.

Wir werden in der Tat auf Grund von Formel (2) feststellen, dass ein Kristall beim Schmelzen Keime hinterlässt, die eine Beständigkeit von grössenordnungsweise 10 Minuten besitzen, wenn die lineare Schmelzgeschwindigkeit des makroskopischen Kristalls einige Millimeter pro Minute beträgt.

Zu einer Abschätzung der linearen Auflösungsgeschwindigkeit über dem Schmelzpunkt kommt man in erster Näherung, wie TAMMANN¹⁾ gezeigt hat, wenn man die lineare Auflösungsgeschwindigkeit bei n Grad über dem Schmelzpunkt der linearen Wachstumsgeschwindigkeit bei n Grad unter dem Schmelzpunkt gleichsetzt.

Unter den Arbeiten, die die Keimbeständigkeit über dem Schmelzpunkt konstatieren, gibt es eine, die alle für unsere Berechnungen notwendigen Daten liefert. MÖLLER²⁾ findet für die Kristallisationsgeschwindigkeit von Salol (Schmp. 41·35° C) bei 18·6° C also 23·1° C unter dem Schmelzpunkt eine lineare Kristallisationsgeschwindigkeit von 3·52 mm/Minute. Er hatte bei seinen Versuchen eine Korngrösse

¹⁾ G. TAMMANN, loc. cit. ²⁾ H. MÖLLER, loc. cit.

von etwa 2 mm. Gemäss dem zu Ansatz (2) analogen Ansatz für das Wachstum

$$l = l_0 \cdot 10^{\alpha t}; \quad \frac{dl}{dt} = \alpha \cdot l \cdot \ln 10$$

hat man

$$\alpha = \frac{dl}{dt} \cdot \frac{1}{l \cdot \ln 10} = \frac{0.35}{0.2 \cdot 2.3} = 0.76.$$

Für eine Temperatur von 23.1°C über dem Schmelzpunkt, also für $t = 64.8^\circ \text{C}$ setzen wir $l = l_0 e^{-kt} = l_0 \cdot 10^{-\alpha t}$ unter Benutzung des eben berechneten Wertes von α und erhalten als Zeit, die für den Abbau von 0.2 cm auf 10^{-6} cm benötigt wird:

$$t = \frac{1}{\alpha} \log_{10} \frac{l_0}{l} = \frac{1}{0.76} \log_{10} (2 \cdot 10^5) = \frac{5.3}{0.76} = 7 \text{ Minuten}^1).$$

Tatsächlich findet MÖLLER²⁾, dass die Keimwirkung für Salol verschwindet, wenn es bei ungefähr 70°C 10 Minuten erhitzt wird. Die Überhitzungen, die OTHMER³⁾ gefunden hat, liegen in der gleichen Grössenordnung, doch sind seine Angaben für unsere Rechnung nicht ausreichend. In drei Fällen, beim $\text{Al}^{4)}$, $\text{Bi}^{5)}$, $\text{Cu}^{6)}$ wurde auch bei Metallen die Überhitzbarkeit von Keimen gefunden.

Für die Mindestgrösse von Kristallkeimen wurde vorhin $l = 10^{-6}$ cm angesetzt. Diese Schätzung ergibt sich daraus, dass die Keime submikroskopisch klein sind, andererseits noch Kristalleigenschaften haben, also aus mehreren Elementarkörpern des Ausgangsgitters bestehen müssen. Als obere Schranke ergibt sich nach Versuchen von W. OSTWALD⁷⁾ etwa $l = 10^{-4}$ cm, als untere Grenze wohl etwa 10^{-7} cm. Mit $l = 10^{-7}$ cm wären etwa 8, mit $l = 10^{-5}$ cm etwa 6 Minuten für die Keimbeständigkeit nach (2) erhalten worden. Man sieht also, dass unser Resultat von der Annahme über die Keimgrösse nicht besonders stark abhängt. Die Übereinstimmung zwischen der beobachteten und der nach Formel (2) berechneten Beständigkeit der Kristallkeime ist auf jeden Fall der Grössenordnung nach vorhanden und eine weiter-

¹⁾ Unter Benutzung derselben Daten und Zugrundelegung von Formel (1) käme für die zur Vernichtung des Keimes notwendige Zeit $t = 10^5$ Minuten, ≈ 2 Jahre heraus. Diese Dauer ist natürlich viel zu gross und zeigt wie bereits erwähnt wurde, dass bei ganz kleinen Kristallen das Anbrechen einer intakten Kristallfläche immer von den Kanten nicht von der Mitte ausgeht. Das steht damit in Einklang, dass die Begrenzungsflächen bei ganz kleinen Kristallen immer am vollkommensten ausgebildet sind. ²⁾ H. MÖLLER, loc. cit. ³⁾ P. OTHMER, loc. cit. ⁴⁾ L. GRAF, Z. Physik **67**, 400. 1931. ⁵⁾ E. SCHEIL, Z. Metallk. **21**, 124. 1929. ⁶⁾ A. GÖTZ, Physic. Rev. **35**, 193. 1930. ⁷⁾ W. OSTWALD, Z. physikal. Ch. **22**, 297. 1897.

gehende Übereinstimmung kann auch nicht verlangt werden. Es ist nämlich leicht einzusehen, dass bei grossen und wiederum in der Grenze sehr kleiner Kristalle Abweichungen von der Beziehung (2) auftreten müssen. Bei grossen Kristallen sind die bei Änderung der Kristallgrösse umgesetzten Stoff- und Energiemengen so gross, dass die Wärmeleitung (und bei Lösungen auch die Diffusion) von Bedeutung wird. Sie verlangsamen den Umsatz während Auslösung von Molekülen aus intakten Flächen im Sinne von Beziehung (1) eine Beschleunigung hervorbringt (Wahrscheinlichkeit $\sim l^2$). Ausserdem ist es bei grösseren Kristallen möglich, dass die Zeit für das Abrollen einer Begrenzungsebene nicht mehr vernachlässigt werden kann gegen die Zeit, die für das Anreissen einer neuen Kante benötigt wird. Wenn man in der Grenze für grosse Kristalle die Zeit für das Abrollen (nicht das Anreissen) der Begrenzungsebene als geschwindigkeitsgebend betrachtet, erhält man das Schmelzgesetz: $\frac{dl}{dt} = -\text{const} \cdot \frac{1}{l^2}$, also ein langsames Schmelzen der grossen Kristalle. Die besagte Vernachlässigung wird erst statthaft sein, wenn die Begrenzungsfläche genügend klein geworden ist.

Andererseits ist bei sehr kleinen Kristallen in Betracht zu ziehen, dass die Kräfte, welche die Moleküle in der Oberfläche festhalten, kleiner werden als bei grossen Kristallen. Das kann ein rascheres Abschmelzen der kleinen Kristalle, eine Erniedrigung des Schmelzpunktes derselben zur Folge haben. Diese Schmelzpunktserniedrigung ist das genaue Analogon, auch ihrem Ursprung nach, zur Dampfdruckerhöhung von kleinsten Flüssigkeitströpfchen oder zur Vergrösserung der Löslichkeit feinsten Kriställchen in Flüssigkeiten¹⁾. Bei Kristallen in der eigenen Schmelze wird diese Schmelzpunktserniedrigung allerdings nicht besonders gross werden. Sie ist nämlich proportional der spezifischen Oberflächenenergie des Kristalls in der Schmelze, und diese Grösse, also die Energie die aufgewendet werden muss, um die Oberfläche des Kristalls gegen die Schmelze um 1 cm^2 zu vergrössern, wird wegen der idealen Benetzbarkeit des Kristalls durch seine Schmelze in der Grössenordnung weit zurückbleiben hinter der Oberflächenenergie einer Flüssigkeit gegen Luft. Trotzdem wird die Oberflächenenergie Kristall-Schmelze irgendeinen positiven Betrag haben und es ist also denkbar, dass die ganz kleinen Keime wieder

¹⁾ Vgl. M. VOLMER, Z. Elektrochem. 35, 555, 1923. G. TAMMANN, Z. anorg. Ch. 110, 166, 1920.

sehr rasch zerfallen und dass sie eventuell auch noch unterhalb der Schmelztemperatur des grossen Kristalls thermodynamisch instabil sind, also abgebaut werden. Es ist durchaus möglich, und auch teilweise beobachtet worden, dass die Anzahl von experimentell festzustellenden Keimen mit davon abhängt, wie schnell bei der Abkühlung einer überhitzten Schmelze die verschiedenen Phasen, auch unterhalb des makroskopischen Schmelzpunktes durchlaufen werden und bei welcher Endtemperatur die Prüfung auf Kristallisationsfähigkeit vorgenommen wird¹⁾.

Diese Überlegungen betreffend eventuelle Abhängigkeit der zu fordernden Keimgrösse von den Prüfungsbedingungen sollen auch als kritische Vorbemerkung für die nachfolgenden Betrachtungen über Schwankungserscheinungen beim Schmelzvorgang angesehen werden.

4. Schwankungserscheinungen beim Schmelzvorgang.

Wenn wir bei gegebener Temperatur von Z_0 Kristallen ausgehen, welche die Kantenlänge $N \cdot q$ besitzen, also N Moleküle pro Kante enthalten und wenn wir annehmen, dass die Keimwirkung für eine bestimmte Prüfungsbedingung aufhört, wenn die Kantenlänge unter $l = a \cdot q$ gesunken ist, wenn also in der Kante weniger als a Moleküle aufgereiht sind, so würden nach Formel (2) sämtliche Z_0 Keime gleichzeitig verschwinden, da die Kantenlänge $l = a \cdot q$ für alle Keime gleichzeitig erreicht wird. Nun ist aber klar, dass infolge von Schwankungserscheinungen die verschiedenen Keime in der gleichtemperierten Schmelze nicht genau gleich rasch abgebaut werden. Es wird eine Streuung nach Art der BROWNSchen Bewegung auftreten. Sie wird besonders dann gross werden, wenn die Zahl a der in der Kante des Keims enthaltenen Moleküle klein wird. Es ist interessant zu überlegen, wie sich dieses bei der zeitlichen Abklingung der Keimhäufigkeit bemerkbar machen muss.

Wir bezeichnen mit $Z_N, Z_{N-1} \dots Z_a, Z_{a-1} \dots Z_1$ die Anzahl von Kristallen, welche zur Zeit t noch $N, N-1, \dots a, a-1, \dots 1$ Moleküle pro Kristallkante enthalten. Die Zahlen werden sich dauernd ändern, und zwar setzen sich die Änderungen an der Zahl Z_r zusammen aus einer Abnahme, die dadurch bewirkt wird, dass ein Molekül aus der Kante aktiviert und infolge davon die ganze Begrenzungsfläche abgebaut wird, die Kantenlänge von r in $r-1$ über-

1) H. MÖLLER, loc. cit.

geht. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist proportional der Zahl r der „Kantenmoleküle“, also:

$$dZ_r^- = -krZ_r dt.$$

$k \cdot r$ ist die „Zerfallskonstante“ der Kristalle von der Länge $q \cdot r$. Andererseits erhält Z_r einen Zuwachs, in dem Kristalle der Grösse $(r-1) \cdot q$ durch Verkürzung der Kante um q in den Typus r übergehen, also:

$$dZ_r^- = k(r+1)Z_{r+1} dt.$$

Insgesamt haben wir

$$dZ_r = [k(r+1)Z_{r+1} - krZ_r] dt \quad \text{mit } r = N, N-1, \dots, 0.$$

Insgesamt N Differentialgleichungen mit der Anfangsbedingung, dass für $t=0$ gilt:

$$Z_N = Z_0, \quad Z_{N+1} = Z_{N-1} = Z_{N-2} = \dots = Z_1 = 0.$$

Sie werden integriert durch

$$Z_r - Z_0 \binom{N}{r} e^{-rk t} (1 - e^{-kt}) (\lambda - r) \quad (r = N, N-1, \dots, 0), \quad (3)$$

wenn Keime mit a oder mehr Moleküle pro Kante wirksam sind, dagegen Keime mit $a-1, a-2 \dots$ Molekülen unwirksam, so wird offenbar die Zahl Z der wirksamen Keime zur Zeit t gleich der ursprünglichen Keimzahl minus der Zahl der unwirksam gewordenen Keime, also:

$$Z = Z_0 - [Z_{a-1} + Z_{a-2} + \dots]$$

$$Z = Z_0 \left\{ 1 - (1 - e^{-kt})^N \left[1 + \binom{N}{1} \frac{1}{e^{kt} - 1} + \binom{N}{2} \left(\frac{1}{e^{kt} - 1} \right)^2 + \dots + \binom{N}{a-1} \left(\frac{1}{e^{kt} - 1} \right)^{a-1} \right] \right\} \quad (4)$$

Wenn $N \gg a$ ist, d. h. wenn der ursprüngliche Kristall sehr gross gegenüber der kritischen Keimgrösse a ist, so kann die Formel etwas vereinfacht werden zu

$$Z = Z_0 \left\{ 1 - (1 - e^{-kt})^N \left[1 + \frac{1}{1!} \left(\frac{N}{e^{kt} - 1} \right)^1 + \frac{1}{2!} \left(\frac{N}{e^{kt} - 1} \right)^2 + \dots + \frac{1}{(a-1)!} \left(\frac{N}{e^{kt} - 1} \right)^{a-1} \right] \right\}$$

Indem wir $k=1$ gesetzt haben, was man durch Wahl der Zeiteinheit immer erreichen kann, haben wir für $N=100$ und $N=10^5$ und je für die Keimgrössen $a=3, 5$ und 10 den Prozentsatz der noch wirksamen Keime $\left(\frac{Z}{Z_0} \cdot 100 \right)$ in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt (Fig. 3).

Man sieht, dass bei gegebener „Geschwindigkeits“-Konstante k je nach der Grösse der Ausgangskristalle ($N=100$ oder $N=10^5$) zu-

nächst alle Keime für einige Zeit wirksam bleiben, dass dann ein Abfall einsetzt, um so früher und um so steiler je grösser die kritische Keimgrösse a angesetzt wird und man sieht, dass bei mittleren Keimgrössen a und Ausgangskristallen üblicher Grössenordnung ($N = 10^5$) die Zeit des Abfallens von 90 zu 10 % Gehalt an wirksamen Keimen sich auf etwa 10 % der mittleren Lebensdauer der Keime beläuft.

Die in der Literatur vorliegenden Messungen sind natürlich nicht auf die hier durchgeführten oder weiter daraus folgenden Überlegungen zugeschnitten, so dass experimentelle Daten zur Prüfung erst durch eigens angestellte Versuche gewonnen werden müssen.

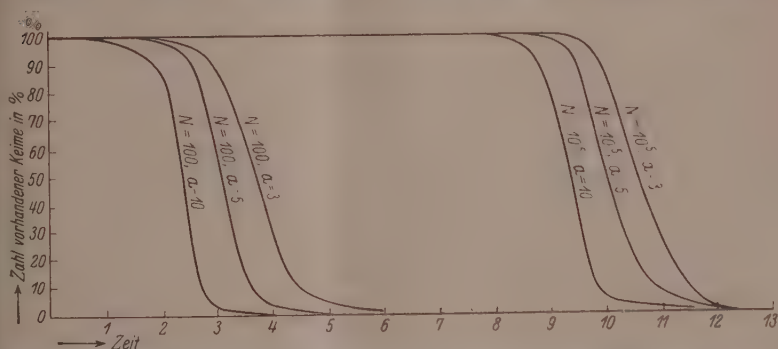


Fig. 3. Prozentsatz der wirksamen Keime in Abhängigkeit von der Zeit. N = Zahl der Moleküle pro Kante im Ausgangskristall, a = Zahl der Moleküle pro Kante im kleinsten noch wirksamen Keim.

Auf einen charakteristischen Punkt mag immerhin noch zum Schluss hingewiesen werden, weil er wichtig sein dürfte und mit Beobachtungen, die in der neueren Literatur verzeichnet sind, in Zusammenhang zu stehen scheint.

Wir haben nämlich angenommen, dass jeder Kristall beim Schmelzen von aussen her bis auf Keimgrösse und schliesslich ganz abgebaut wird. Die Kristallteile, welche als Keime schliesslich übrigbleiben, sind also nicht durch irgendwelche besondere Stabilität dem normalen Kristallgefüge gegenüber gekennzeichnet und insbesondere sollte jeder Kristall nur einen einzigen Keim liefern. L. GRAF¹⁾ findet nun in der Tat, dass Einkristalle besser aus Schmelzen erhalten werden können, wenn die Schmelze aus Einkristallen hergestellt wird.

¹⁾ L. GRAF, loc. cit.

In vielen Fällen ergeben wohl die etwas weniger vollkommenen Realkristalle eine grössere Anzahl von Keimen, doch wird die Keimzahl die Kristallzahl kaum um eine Grössenordnung übersteigen. Bei Jodsilber ist dies für die Umwandlung fest-fest¹⁾ bestätigt.

Zusammenfassung.

Der Schmelzvorgang auch reiner Stoffe wird als ein Auflösen in der eigenen Schmelze betrachtet, im Gegensatz zur Annahme, dass das Schmelzen in einem Zusammenbrechen des Gitters besteht.

Keime, die in der Schmelze noch vorhanden sind, werden als überhitzte Reste von Kristallen mit endlicher Auflösungsgeschwindigkeit betrachtet.

Bei der Auflösung wird nach KOSSEL und STRANSKY angenommen, dass eine angebrochene Begrenzungsfläche des Kristalls stets verhältnismässig rasch weggelöst wird, und dass der für die beobachtbare Auflösungsgeschwindigkeit massgebende Vorgang, der einer Aktivierungswärme bedarf, das Einreissen einer Lücke in die unverletzte Begrenzungsfläche des Kristalls ist. Es wird gezeigt, dass unter dieser Annahme kleine Kristalle weniger rasch schmelzen als grosse, indem die lineare Kristallgrösse exponentiell, eventuell noch weniger rasch mit der Zeit abklingt.

Es wird allgemein und an einem speziellen Beispiel gezeigt, dass die so errechnete Keimbeständigkeit mit den experimentell gefundenen Keimbeständigkeiten grössenordnungsmässig gut übereinstimmt.

Es werden die Schwankungen in der Lebenszeit von Kristallkeimen auf Grund von statistisch kinetischen Ansätzen berechnet; sie betragen bei mittleren Keimgrössen und bei Ausgangskristallen üblicher Grössenordnung etwa 10% von der mittleren Lebensdauer der Kristallkeime.

Es wird gezeigt, dass die Feinheitgrade der Körnung vor und nach dem Schmelzprozess miteinander in Zusammenhang stehen können.

¹⁾ R. BLOCH und H. MÖLLER, loc. cit.

Hydrierungsaktivität, Grösse und Struktur von Nickeloberflächen¹⁾.

Zur Topochemie der Kontaktkatalyse²⁾. V.

Von

Georg-Maria Schwab und Louis Rudolph.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 31.)

Daraus, dass die gemessene Hydrierungsaktivität verschiedener Nickelpulver mit ihrer gemessenen Oberfläche (Lösungsgeschwindigkeit) rascher als proportional ansteigt, wird geschlossen, dass die aktiven Zentren für die Hydrierung vorzugsweise an den Kanten und Ecken der Kristalle lokalisiert sind.

Einleitung.

Experimentelle Untersuchungen über Beziehungen zwischen der Aktivität und der Korngrösse von Kontaktsubstanzen rühren unter anderem her von LEVI und HAARDT³⁾, BREDIG, ELÖD und KÖNIG⁴⁾, LOTTERMOSER⁵⁾. Es wurde jeweils die chemische Reaktionsgeschwindigkeit mit der röntgenographisch oder mikroskopisch gemessenen Korngrösse verglichen. Besonders haben auch BOWDEN und O'CONNOR⁶⁾ auf elektrochemischem Wege solche Vergleichen ausgeführt.

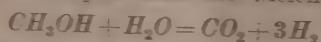
In einer kürzlich erschienenen Arbeit versuchen CHRISTIANSEN und HUFFMAN⁷⁾ aus derartigen Messungen einen Beitrag zur Frage der aktiven Zentren zu gewinnen. Nach ihrer Ansicht wäre eine Zunahme der spezifischen Aktivität — hierunter sei die Geschwindigkeitskonstante, genauer ihr temperaturunabhängiger Faktor, bezogen auf 1 g Katalysator, verstanden — mit steigendem Dispersionsgrad

¹⁾ Für Einzelheiten sei auf L. RUDOLPH, Diss. München 1931 verwiesen.

²⁾ I. Mitteilung: G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physikal. Ch. (B) 1, 385. 1929; Z. Elektrochem. 35, 135. 1929. II. Mitteilung: G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physikal. Ch. (B) 2, 262. 1929. III. Mitteilung: G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. Elektrochem. 35, 573. 1929. IV. Mitteilung: E. PIETSCH, A. KOTOWSKY und G. BEREND, Z. Elektrochem. 35, 582. 1929; Z. physikal. Ch. (B) 5, 1. 1929. ³⁾ G. R. LEVI, Atti Acad. Linc. (6) 2, 419. 1925. G. R. LEVI und R. HAARDT, Gazz. 56, 424. 1926; Atti Acad. Linc. (6) 3, 91, 215. 1926. ⁴⁾ G. BREDIG, E. ELÖD und W. KÖNIG, Z. Elektrochem. 37, 2. 1931. ⁵⁾ A. LOTTERMOSER, Z. Elektrochem. 35, 610. 1929. ⁶⁾ F. P. BOWDEN und E. A. O'CONNOR, Pr. Roy. Soc. (A) 128, 317. 1930. ⁷⁾ J. CHRISTIANSEN und J. HUFFMAN, Z. physikal. Ch. (A) 151, 269. 1930.

des Katalysators ein Beweis für die TAYLORSche Theorie der aktiven Zentren. Die Wirksamkeit gewisser Atomkonfigurationen in geschlossenen Gitterebenen dagegen, die aus der Theorie POLANYIS¹⁾ bzw. BALANDINS²⁾ entnommen wird, soll sich durch eine Abnahme der spezifischen Aktivität mit steigender Zerteilung kenntlich machen.

Zur Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten benutzen die Autoren die Reaktion zwischen Methanol- und Wasserdampf, die in Gegenwart von aktivem Kupfer nach der Gleichung



verläuft. Sie finden bei steigender Zerteilung des Kupfers eine Verminderung der Geschwindigkeit sowohl seiner Entstehung aus einem Oxydgemisch wie auch der von dem reduzierten Kupfer katalysierten Reaktion. Der Dispersionsgrad des Kupfers wurde dabei durch Einbetten wechselnder Kupfermengen in Magnesiumoxyd als Dispersionsmittel variiert.

Diese Versuchsmethodik scheint uns für die gegebene Fragestellung nicht frei von dem Bedenken, dass mit steigender Verdünnung des Kupfers durch Magnesiumoxyd einfach eine steigende Blockierung des Kupfers erfolgt, die es an der Katalyse verhindert.

An sich ist ja ein Anstieg der spezifischen Aktivität mit fallender Teilchengrösse wegen der steigenden spezifischen Oberfläche ohne weiteres verständlich, unabhängig davon, ob TAYLORSche Zentren gleichförmig über die Oberfläche verteilt sind oder ob diese an allen Punkten wirksam ist³⁾. In beiden Fällen muss die Aktivität der spezifischen Oberfläche direkt oder bei der stets gleichen Gesamtmenge von 1 g) dem mittleren Korndurchmesser umgekehrt proportional sein.

Aussagen über die Struktur der Katalysatoroberfläche können daher nur auf Grund von Abweichungen von diesem Gesetz gemacht werden. Diese können grundsätzlich in zwei Richtungen liegen:

Wenn die Aktivität langsamer ansteigt als die spezifische Oberfläche (Exponent < 1), also grobe Pulver besser katalysieren, als ihrer Korngrösse entspricht, so wird man eine grössere Porosität (siehe auch BREDIG, ELÖD und KÖNIG, loc. cit.) der groben Körner an-

¹⁾ M. POLANYI, Z. Elektrochem. 35, 561. 1929. ²⁾ A. BALANDIN, Z. physikal. Ch. (B) 2, 289. 1929. ³⁾ Übrigens wird dies von POLANYI nicht zefordert und von BALANDIN ausdrücklich verneint. Die von ihnen betrachteten Mechanismen sind an exponierten Atompaairen bzw. Multipletts a fortiori möglich.

nehmen müssen. In diese Richtung weisen z. B. die Ergebnisse LOTTERMOSERS (loc. cit.) an mechanisch zerkleinertem Wolfram¹⁾.

Wenn dagegen die spezifische Aktivität rascher ansteigt als die spezifische Oberfläche, d. h. einer höheren als ersten Potenz des Korndurchmessers umgekehrt proportional ist, so wird man sich kaum vorstellen können, dass gerade die kleinsten Körner die porösesten sind. Vielmehr wäre ein solcher Befund ein Hinweis darauf, dass von den Oberflächenatomen kleiner Körner ein grösserer Bruchteil aktiv ist als bei grossen Körnern. Mit anderen Worten heisst das, dass die aktiven Zentren nicht gleichförmig auf die Fläche verteilt sind, sondern auf ein anderes Strukturelement, das beim Aufbau kleiner Körner bevorzugt ist.

SCHWAB und PIETSCH²⁾ haben dieses Kriterium z. B. auf ihre Vermutung angewandt, dass die aktiven Zentren in zweidimensionalen Strukturelementen („aktiven Linien“) lokalisiert sind. Wenn man die Körner eines hochdispersen Kristallpulvers mit einander ähnlichen Einzelkristalliten, die aktiven Bezirke aber mit deren Kanten identifiziert, so muss nach ihrer Ableitung die spezifische Aktivität dem Quadrat der spezifischen Oberfläche proportional sein. Ganz entsprechend hält dann STRANSKY³⁾ eine Katalyse an den Ecken der Kristallite und damit Proportionalität mit dem Kubus der spezifischen Oberfläche (Korndurchmesser⁻³) für denkbar.

Wenn solche idealen Voraussetzungen nicht gegeben sind, so sind natürlich Abweichungen von diesen ganzzahligen Exponenten zu erwarten. Diese Frage wird am Schluss der Arbeit (S. 446f.) eingehend besprochen werden.

Messungen, die in dieser Richtung auswertbar sind, hat O. SCHMIDT⁴⁾ an Nickelkatalysatoren angestellt. Er bestimmte einerseits ihre Auflösungsgeschwindigkeiten in verdünnter Salzsäure als Mass der Oberfläche, andererseits an Präparaten gleicher Herstellung die Hydrierungsgeschwindigkeit des Zimtsäureäthylesters als Mass der Aktivität. Aus seinen Resultaten zieht SCHMIDT den

¹⁾ Da von BREDIG, ELÖD und KÖNIG, ebenso von LEVI und HAARDT (loc. cit.) nur Ausbeuten und nicht Geschwindigkeitskonstanten angegeben werden, so sind diese Messungen für unseren Zweck leider nicht voll auswertbar. Die Befunde von CHRISTIANSEN und HUFFMAN (loc. cit.), die einen Exponenten < 1 ergaben, unterliegen den schon erwähnten Bedenken. ²⁾ G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. Elektrochem. **35**, 573. 1929. ³⁾ J. STRANSKY, Z. Elektrochem. **36**, 25. 1930.

⁴⁾ O. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. **118**, 193. 1925.

Schluss, dass innerhalb der Versuchsschwankungen die Aktivität der Oberfläche selbst proportional sei. Dies würde nach dem soeben Gesagten den Normalfall darstellen.

Bei einer Neuauswertung der angegebenen Zahlen fanden jedoch SCHWAB und PIETSCH (loc. cit.) Anzeichen dafür, dass die Aktivität mit besserer Annäherung dem Quadrat der Oberfläche proportional gesetzt werden kann, was für eine Kantenkatalyse spräche.

Da einmal das von O. SCHMIDT gewählte Beispiel Aussicht zu bieten schien, den gesuchten Effekt nachzuweisen, andererseits aber nicht feststand, ob die gefundene quadratische Beziehung wirklich ausserhalb der Fehlergrenzen der wenigen vergleichbaren Werte lag, wurde seinerzeit schon eine Erweiterung der Messungen angekündigt. Dabei kam es uns darauf an, die Zahl der vergleichbaren, d. h. aus demselben Ausgangsmaterial stammenden Proben zu vermehren. Es sollten dann jeweils Aktivität und Oberfläche an identischem Material gemessen werden.

Prinzip der Methode.

Die experimentelle Methodik wurde im wesentlichen von O. SCHMIDT übernommen. Bei den Einzeloperationen musste natürlich vielfach das Verfahren neu ausgearbeitet werden. Die Katalysatoren wurden durch Reduktion verschiedener Proben von Nickelcarbonat aus ein und demselben Vorrat bei verschiedenen Temperaturen gewonnen.

Die spezifische Oberfläche wurde auch von uns aus der Lösungsgeschwindigkeit entnommen. Nach dem NERNST-BRUNNER-NOYESschen Gesetz ist die Geschwindigkeit des Angriffs einer Lösung auf einen festen Körper bei unmessbar rascher chemischer Reaktion gegeben durch die Diffusionsgleichung:

$$v = \frac{D}{\delta} \cdot F \cdot c.$$

Hier bedeutet v die Auflösungsgeschwindigkeit, D den Diffusionskoeffizienten des wirkenden Reagens in dem betreffenden Medium, δ die Dicke der durch Reaktion verarmten Schicht, durch die es an die Oberfläche diffundieren muss, c das treibende Konzentrationsgefälle, d. i. praktisch die Konzentration der Lösung, und F den Querschnitt des Diffusionsstromes, also die Oberfläche des zu lösenden Körpers. Die Lösungsgeschwindigkeit wäre demnach der Oberfläche proportional und kann als ihr Mass dienen.

Die Gültigkeit dieses Gesetzes oder doch dieser Proportionalität war für unseren Fall von SCHMIDT durch Vergleich von Blech mit Pulvern mikroskopisch gemessener Oberfläche bestätigt worden. Nach neueren Befunden¹⁾ ist vielfach die Lösungsgeschwindigkeit nicht durch die Diffusion, sondern durch geschwindigkeitsbestimmende elektrochemische Vorgänge in der Oberfläche selbst begrenzt. Wie dem auch sei, jedenfalls ist für die Auflösung reinen Nickels in Salzsäure unter Depolarisation durch Sauerstoff nach den erwähnten Versuchen von SCHMIDT die Proportionalität mit der gesamten Oberfläche sichergestellt. Wenn aber Lokalelemente eine erhöhte Lösungsgeschwindigkeit an bestimmten Stellen bewirken sollten, so kommen die auf S. 447 gemachten Überlegungen zur Anwendung.

An einem anderen Teil derselben Nickelpräparate wurde die Hydrierungsaktivität mit Hilfe der schon von SCHMIDT gewählten Hydrierung von Zimtsäureäthylester in alkoholischer Lösung durch gasförmigen Wasserstoff bestimmt. Als Mass der Aktivität diene, da es sich nur um den relativen Vergleich der verschiedenen Katalysatoren handelte, nicht der temperaturunabhängige Faktor der Geschwindigkeitskonstanten, sondern diese selbst bei 25°, auf 1 g Nickel bezogen. Um sie angeben zu können, mussten wir zunächst die kinetischen Verhältnisse der Hydrierung näher untersuchen.

Schliesslich wurden die beiden so bestimmten Grössen graphisch gegeneinander aufgetragen, wobei die Herstellungstemperatur als Hilfsvariable herausfällt.

Herstellung der Katalysatoren.

Das als Ausgangsmaterial dienende Nickelcarbonat (kobaltfrei Kahlbaum) wurde zunächst gesiebt und die teils direkt, teils durch Verreiben und Sieben der gröberen Fraktionen gewonnene feinste Fraktion in einem Schlämmapparat nach KOPETZKY²⁾ geschlämmt. Die endgültigen Versuche wurden dann mit der feinsten Schlammfraktion vorgenommen (Ni II). Die vorhergehende Schlammfraktion (Ni I) konnte nicht verwandt werden, da die Aktivität der aus ihr hergestellten Katalysatoren innerhalb einer Probe nicht konstant war

¹⁾ Z. B. M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 297. 1929 oder W. FEIT-KNECHT, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **21**, Nr. 2. 1930.

²⁾ Siehe z. B. H. GESSNER, Die Schlämmanalyse, Leipzig 1931. Herrn Prof. Dr. Frh. v. NOSTITZ (München) sind wir für die freundliche Ausleihung des Apparates zu Dank verpflichtet.

(siehe S. 437). Die Präparate $Ni II$ unterscheiden sich demnach voneinander gar nicht im Ausgangsmaterial, wie bei SCHMIDT, sondern nur in Reduktionstemperatur und -dauer.

Der Wasserstoff für die Reduktion wurde elektrolytisch aus wässriger Kalilauge entwickelt, über erhitzten Palladiumasbest geleitet und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Er trat dann in das in einem handregulierten elektrischen Ofen liegende Reduktionsrohr ein. Die Temperatur wurde aussen am Rohr mit einem Thermoelement Konstantan/Kupfer gemessen.

Da sich herausstellte, dass die durch Reduktion von $Ni II$ erhaltenen Katalysatoren luftempfindlich, die bei nicht mehr als 300° reduzierten sogar pyrophor waren, wurde die Reduktion in einem Glasrohr von ungefähr 30 cm Länge vorgenommen, dessen eines Ende in die in Fig. 1 teilweise dargestellte Kette von ampullenartigen Gefässen zu je etwa 5 cm^3 Inhalt auslief. Der mittlere, temperatur-



Fig. 1. Ampullenkette für Ni -Katalysatoren.

konstante Teil des Rohres war etwas über den halben Querschnitt mit Nickelcarbonat gefüllt. Nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, wurde auf die gewünschte Reduktionstemperatur aufgeheizt, was 1 bis 2 Stunden dauerte. Es wurde dann bis zum Aufhören sichtbarer Wasserbildung reduziert und noch 1 bis 2 Stunden weiter erhitzt.

Nach beendeter Reduktion wurde die Hälfte des Nickels durch Neigen und Klopfen auf die Ampullen zu je 0,3 bis 1 g verteilt und diese im Wasserstoff an den Verengungen bei a abgeschmolzen. Die andere Hälfte (etwa 2 bis 3 g) wurde für sich im Reduktionsrohr eingeschmolzen und für die Lösungsversuche aufbewahrt. Auf diese Weise wurden sechs völlig luftfreie Präparate von $Ni II$ hergestellt. Ihre Reduktionstemperaturen waren:

$Ni II$ Nr.	4	5	6	3	2	1
Reduktionstemperaturen in Grad	306	356	406	456	506	556

Hydrierung.

Apparatur zur Hydrierung.

Zur Messung der Hydrierungsgeschwindigkeiten wurde eine von SMITH und SPOEHR¹⁾ angegebene Apparatur benutzt, die das bei konstantem Druck absorbierte Gasvolumen, in unserem Falle Wasserstoff, durch nachströmendes Wasser zu messen erlaubt. Fig. 2 gibt die von uns etwas modifizierte Anordnung wieder.

Eine Schüttelbirne *D* von 50 cm³ Inhalt, die mechanisch im Thermostaten von 25° ± 0.02° geschüttelt wurde, trug als Hals einen kurzen Rückflusskühler, um ein Herausdampfen des Alkohols beim Evakuieren der Apparatur zu verhindern. Sie war in der gezeichneten Weise bei *G* durch Gummischlauchstücke, die nur zur Abdichtung, nicht als Leitungstücke dienten, beweglich an der Apparatur befestigt. Neben dem Hals besass sie einen Schliffstöpsel *S*. Eine 200 cm³-Bürette *B* enthielt den Wasserstoff. Sie war mit einem Wasserstoffzulauss, einer Wasserstrahlpumpe und der Atmosphäre durch Hähne 1, 2 und 3 verbunden. Ein Quecksilbermanometer *C* mass den Wasserstoffdruck. *B* war mit einem vom Thermostatenwasser durchflossenen Mantel umgeben. Der verbrauchte Wasserstoff wurde bei konstantem Druck aus einer entsprechend einregulierten MARIOTTESchen Flasche *A* über ein Glasfritten-Quecksilberventil *V*, das Zurücksteigen und Leerlaufen des Hebbers bei kleinen Druckstörungen verhinderte, und einen Quetschhahn *K* durch Wasser ersetzt. Dessen Volumen konnte an der 0.2 cm³ Teilung der Bürette zu verschiedenen Zeiten abgelesen werden.

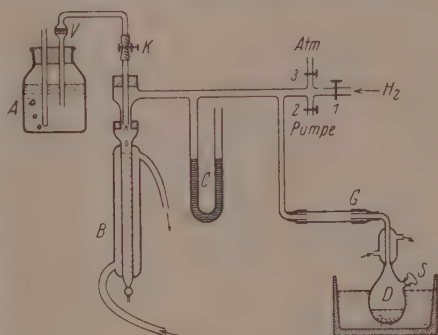


Fig. 2. Hydrierungsapparatur.

Die ganze Apparatur war stets mit Wasserstoff gefüllt. Sollten Substrat oder Katalysator in die Birne eingeführt oder zugefügt werden, so wurde die Birne jedesmal unter Wasserstoffüberdruck bei *G* abgenommen, sie selbst sofort an eine Wasserstoffleitung angeschlossen und die Apparatur im Wasserstoff-Gegenstrom bei *G* ver-

¹⁾ J. H. C. SMITH und H. A. SPOEHR, J. Am. chem. Soc. 48, 107. 1926.

schlossen. Durch die Öffnung *S* wurden dann die Substanzen im Wasserstoff-Gegenstrom eingefüllt.

Die Substratlösung wurde aus einer Bürette (siehe weiter unten) gegen den aus der Öffnung *S* austretenden Wasserstoffstrom nach *D* gelassen.

Um die auf S. 432 erwähnten Ampullen mit Nickel unter Luftausschluss öffnen zu können, bedienten wir uns einer von Herrn Prof. HÖNIGSCHMID freundlicherweise empfohlenen besonderen Vorrichtung. Sie wurde mit der Ampulle im Wasserstoff-Gegenstrom auf die Öffnung *S* der Birne aufgesetzt. Im Wasserstoffstrom konnte nun die Spitze der Ampulle von aussen her abgebrochen, der Inhalt in die Substratlösung entleert und Ampulle und Spitze zurückgewogen werden.

Schliesslich wurde der nur an seinem oberen, die alkoholische Lösung nicht berührenden Teil mit Bienenwachs bestrichene Stöpsel *S* eingesetzt. Die ganze Apparatur wurde nun von 2 aus evakuiert und durch 1 mit Wasserstoff gefüllt, bis das Manometer *C* schwachen Überdruck anzeigte. Durch fünfmaliges Wiederholen dieses Vorganges wurde der Wasserstoff im Apparat völlig durch reinsten ersetzt. Schliesslich wurde Wasser bis zum Nullpunkt in die Bürette gelassen und durch kurzes Öffnen von 3 Druckausgleich mit der Atmosphäre hergestellt.

Zur Einleitung des Versuchs wurde Quetschhahn *K* geöffnet und das Schüttelwerk mit 100 Hin- und Hergängen in der Minute in Bewegung gesetzt. Hierdurch erst beginnt eine deutliche Hydrierung, kenntlich und messbar an dem Eintropfen von Wasser in *B*.

Als Substrat diente eine Lösung von 80 g Zimtsäureäthylester in 2000 cm³ absolutem Alkohol. Für jede Hydrierung wurden 30 cm³ davon verwandt. Der Zimtsäureester (Kahlbaum) wurde mehrere Male in einer Kohlensäureatmosphäre im Vakuum destilliert. Siedepunkt bei 13 mm: 140·5° bis 141°. Mit diesem Ester wurden die Katalysatoren 4, 5 und 6 untersucht. Ein zweiter Ansatz wurde noch sorgfältiger gereinigt, um die bei mehrmaliger Verwendung eines Katalysators beobachteten Vergiftungserscheinungen (siehe weiter unten) zu verringern. Zu diesem Zweck wurde auch der absolute Alkohol einer Reinigung mit Kaliumpermanganat und Kalk nach einer Vorschrift von VANINO¹⁾ unterworfen. Der Ester selbst wurde in einer

¹⁾ L. VANINO, Präparative Chemie, II. S. 31, 3. Aufl. Stuttgart 1923.

Normalschliff-Glasapparatur im Vakuum destilliert, um Berührung mit Gummi zu vermeiden. Mit dieser Lösung wurden die Präparate Ni II Nr. 1, 2 und 3 gemessen. Die fertigen Lösungen wurden in einer 2 Liter-Standflasche mit aufgesetzter Nachfüllbürette mit reinem Wasserstoff gesättigt. Auffüllen und Entleeren der Bürette erfolgte durch Wasserstoffdruck.

Kinetik der Hydrierung.

Nickelpräparate, die vor ihrer Verwendung mit Luft in Berührung gekommen waren, zeigten ausser einer Induktionsperiode bis zu 2stündiger Dauer noch verschiedene Unregelmässigkeiten in der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Nickel- und Estermenge. Wurden jedoch alle beschriebenen Vorsichtsmassregeln angewandt, so zeigten sich folgende Gesetzmässigkeiten erfüllt:

1. Die Induktionsperiode war nach wenigen Minuten überwunden.
2. Die Hydrierung verlief bis fast zum Aufbrauch des Esters geradlinig, d. h. nach nullter Ordnung hinsichtlich des Substrats.
3. Eine sehr kleine Nickelmenge (z. B. 0.13 g) hydrierte überhaupt nicht, während eine etwas grössere (z. B. 0.32 g) schon wirksam war. Ähnliche Beobachtungen werden allgemein bei Hydrierungen mit fein verteilten Metallen gemacht [SKITA bei HÜCKEL¹⁾] und auf Vergiftungen zurückgeführt.
4. Bei Erneuerung des Substrats über denselben Katalysatormenge nimmt die Geschwindigkeit ab.
5. Bei Vermehrung des Katalysators in demselben Substrat nimmt die Geschwindigkeit zu.

Folgende Annahmen machen diese Befunde verständlich: Die Geschwindigkeit ist zwar der Nickelmenge direkt proportional, aber jede neue Substratportion bringt eine gewisse Menge eines unbekannten Giftes in das System hinein, das vollständig vom Katalysator adsorbiert wird und eine bestimmte Zahl seiner Aktivzentren vergiftet. Als Arbeitshypothese zur Berechnung der endgültigen Versuche wurde dementsprechend für die Geschwindigkeit v (in Kubikzentimeter H_2 pro Stunde) folgende Formel aufgestellt:

$$v = a(n - bs). \quad (1)$$

Dabei ist n die Nickelmenge in Gramm, a die Zunahme der Geschwindigkeit pro Gramm Nickel, also das, was wir in dieser Arbeit

1) W. HÜCKEL, Katalyse m. koll. Met. S. 65, Leipzig 1927.

als „Aktivität“ (siehe S. 427) definieren wollen. Die wirksame Nickelmenge ist aber vermindert um den vergifteten Teil $b \cdot s$, wo s die Anzahl der bis zur jeweiligen v -Messung erfolgten Substratbeschickungen bedeutet, b die „Giftkonstante“, d. h. die Menge Nickel, die durch eine Beschickung von der Hydrierung ausgeschaltet wird.

Die Aktivität lässt sich also nicht einfach durch Division einer Geschwindigkeit durch die anwesende Nickelmenge $\left(\frac{v}{n}\right)$ gewinnen, auch nicht, wie O. SCHMIDT es tut, durch die reziproke Halbwertszeit darstellen, sondern es ist dabei die vorherige Behandlung mit Esterlösungen mit massgebend, es ist die Aktivität:

$$a = \frac{v}{n} + ab \cdot \frac{s}{n} \quad (2)$$

Der Gang einer vollständigen Aktivitätsbestimmung unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse war folgender: In der beschriebenen Weise wurden 30 cm³ Esterlösung im Wasserstoffstrom in die Schüttelbirne gebracht, mit dem Inhalt einer Nickelampulle versetzt und die Apparatur mehrmals evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt. Nach Einleitung der Reaktion wurde der Meniskus in der Bürette *B* alle 5 Minuten abgelesen. Nach beendeter Wasserstoffabsorption wurde in der S. 433 beschriebenen Weise die Schüttelbirne von der Apparatur abmontiert, die vom Nickel grossenteils abpipettierte Hydroesterlösung durch 30 cm³ neuen Ester ersetzt und dieser wieder hydriert. Nach dem dritten Substratwechsel wurde nur etwa die Hälfte der Estermenge hydriert, der Versuch unterbrochen und durch Zugabe eines zweiten Ampulleninhaltes die Nickelmenge variiert. Mit der vermehrten Nickelmenge wurden der Rest des Esters und wieder 11₂ neue Substratportionen hydriert, dann wieder neuer Katalysator hinzugefügt und nochmals 21₂ Portionen hydriert. Den Verlauf eines solchen Hydrierungsganges ersieht man am besten aus den Kurven in Fig. 3. Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten, auf der Ordinate das absorbierte Wasserstoffvolumen in Kubikzentimeter für einen herausgegriffenen Versuch (Ni II Nr. 5) aufgetragen.

Der maximale, also weder von der Induktionsperiode (Diffusion?) noch von dem Endabfall beeinflusste Neigungstangens der einzelnen, fast geradlinigen Kurven stellt die Geschwindigkeit v dar, die zu den jeweiligen n - und s -Werten gehört. Tragen wir die Werte für $\frac{v}{n}$ und $\frac{s}{n}$ gegeneinander graphisch auf, so muss nach Gleichung (2) eine

Gerade resultieren. Der Fig. 3 z. B. entspricht in diesem Sinne Fig. 4.

Man sieht, dass die Gleichung (2) erfüllt ist. Das gilt für alle Präparate *Ni* II, teilweise sogar mit besserer Annäherung als in dem

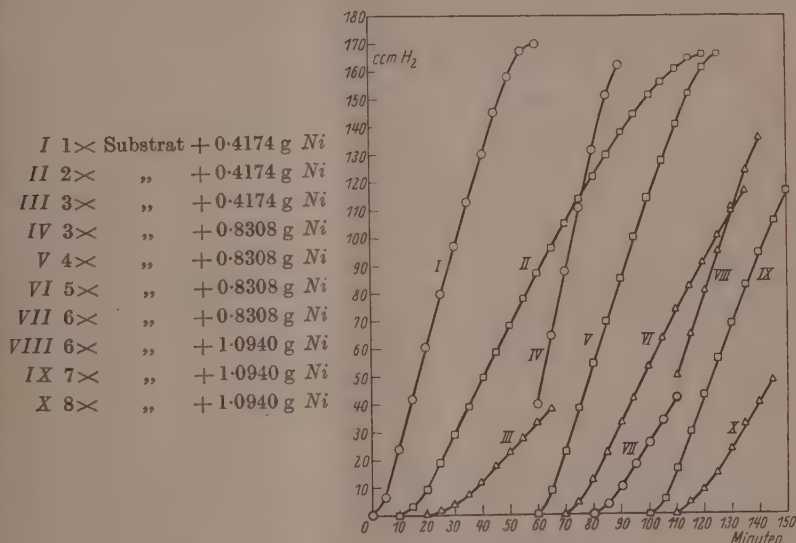


Fig. 3. *Ni* II Nr. 5, Zeitkurven der Hydrierung.
(„1 × Substrat“ = 30 cm³ Esterlösung.)

gezeichneten Beispiel. (Bei *Ni* I ist die Gerade für jede Nickelportion eine andere. *Ni* I wurde daher nicht weiter benutzt.)

Der Ordinatenabschnitt in Fig. 4 gibt uns direkt die Aktivität a , der Neigungstangens gibt $a \cdot b$ und damit die Giftkonstante b . Nachfolgende Tabelle 1 zeigt die so erhaltenen Resultate für die bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Katalysatoren.

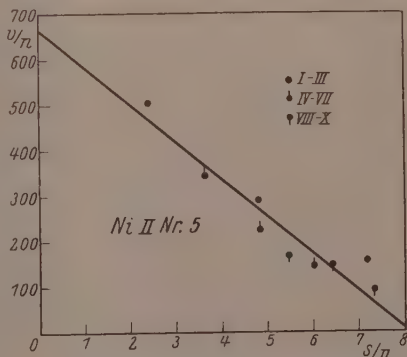


Fig. 4. Graphische Bestimmung der Aktivität aus Fig. 3.

Tabelle 1.

Katalysator	Reduktions- temperaturen in Grad	Aktivität	Gift- konstante	Substrat
N ₂ II Nr. 4 ⁺	306	580 ± 30	0.106	alt
N ₂ II Nr. 5	356	665 ± 40	0.123	
N ₂ II Nr. 6	406	290 ± 20	0.135	
N ₂ II Nr. 3 ⁺	456	118 ± 3	0.17	
N ₂ II Nr. 2	506	205 ± 30	0.16	neu
N ₂ II Nr. 1	556	100 ± 5	0.25	

Die Ablesefehler in den Zeiten und den Wasserstoffvolumina, in deren Reduzierung auf Normalbedingungen, die Wäge- und Pipettierfehler reichen zusammen nicht aus, um die Streuungen der einzelnen Punkte in den Figuren nach Art der Fig. 4 zu rechtfertigen. Es sind also in der Reaktion selbst bzw. der Beschaffenheit des Systems noch unbekannte Einflüsse vorhanden, die, wie oft bei Geschwindigkeitsmessungen, das Resultat stärker beeinflussen, als die eigentlichen Messfehler. Die Fehlergrenze muss daher nicht aus diesen, sondern aus der gefundenen Streuung entnommen werden. Sie wurde so ermittelt, als ob der Neigungstangens $a \cdot b$ der wahrscheinlichsten Geraden seinerseits fehlerfrei wäre, nämlich aus der mittleren Abweichung der einzelnen Punkte von der Geraden. Die Fehlergrenzen in Tabelle 1 sind daher eher etwas zu weit.

Man sieht an den Ergebnissen, dass im allgemeinen mit steigender Reduktionstemperatur der Präparate ihre katalytische Aktivität abnimmt, was ja zu erwarten ist. Die mit + bezeichneten Katalysatoren waren nach beendeter Wasserbildung noch einmal gleiche Zeiten auf gleiche Temperaturen erhitzt worden und haben daher geringere Aktivitäten als ihrer Temperatur entspricht. Die Rekristallisation steigt also, wie immer, mit Temperatur und Erhitzungsdauer.

Die Reihenfolge der Tabelle 1 ist die zeitliche der Hydrierungsversuche. In dieser Reihe nimmt die Giftkonstante, also die vergiftende Verunreinigung in je 30 cm³ Esterlösung, stetig zu, und zwar sowohl in der einfach gereinigten „alten“ Lösung, wie in der nach S. 434f. intensiv gereinigten „neuen“. Man sieht weiter, dass diese Reinigung den Giftgehalt nicht vermindert hat. Die zeitliche Zunahme steht vielleicht in Zusammenhang mit Beobachtungen von KRONSTEIN¹⁾ über eine allmähliche Polymerisation des Esters.

¹⁾ A. KRONSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 4152. 1902.

Oberflächenbestimmung.

Die Angriffszahl.

Gemäss der Gleichung S. 430 ist die Lösungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche. Der Proportionalitätsfaktor in Gramm Nickel/cm² · sec, die sogenannte „Angriffszahl“, muss zunächst bestimmt werden, indem Proben bekannter Oberfläche in gemessenen Zeiten gelöst werden. Wir konnten die Auflösungsversuche von O. SCHMIDT durchaus bestätigen; auch bei uns erwies es sich zur Erzielung reproduzierbarer Werte insbesondere bei den Pulvern als nötig und ausreichend, zu rühren und ausserdem einen Luftstrom konstanter Geschwindigkeit als Depolarisator durch die Reaktionsflüssigkeit zu leiten.

Die Auflösungen wurden in einem 2-Liter-Filtrierstutzen ausgeführt, der in den Thermostaten von 25° eingesetzt war und einen Zentrifugalrührer enthielt. Die Rührgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen 420 Touren/Minute. Als Lösungsmittel dienten für jeden Versuch 1.5 Liter 2.5% iger Salzsäure. Die Luft wurde aus einer Pressluftflasche über einen automatischen Strömungsregler durch die Säure geleitet.

Zuerst wurde, wie gesagt, die Angriffszahl an einem Nickelblech von ausmessbarer Oberfläche bestimmt. Aus einem grösseren Stück Rein-Nickelblech (Cochius, hartblank) wurde ein quadratisches Stück von etwa (5 cm)² herausgeschnitten, mit Ammoniak von etwa anhaftendem Oxyd gereinigt, gewaschen, auf Hochglanz poliert und nochmals gereinigt. Das gewogene Blech wurde an einem Glasgestell in die Säure getaucht, nach gemessenen Zeiten (einige 1000 Sekunden) herausgezogen, rasch mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und zurückgewogen. Die Gewichts Differenz gibt die in der betreffenden Zeit in Lösung gegangene Nickelmenge an. Die Lösungsgeschwindigkeiten bei verschiedener Stellung des Bleches sind in der Tabelle 2 zusammengestellt und zusammengehörige Werte gemittelt.

Aus der Tabelle sehen wir, dass die Stellung des Bleches zur Flüssigkeitsoberfläche von Einfluss, die zum Rührerumlauf dagegen ohne solchen auf die Auflösungsgeschwindigkeit ist. Dies kommt daher, dass der Zentrifugalrührer im wesentlichen vertikale Strömung erzeugt. Weiter ist ersichtlich, dass — im Gegensatz zu den Pulvern — der Luftzutritt den hier an sich langsamen Angriff nicht wesentlich ändert.

Tabelle 2.

Stellung des Bleches		Zahl der Messungen	Geschwindig- keit (g/sec) · 10 ⁶	Luft ?	Mittel · 10 ⁶
relativ zur Flüssigkeits- oberfläche	relativ zum Rührer- umlauf				
\perp		3	4.62	+	} 4.53
\perp		2	4.70	—	
\perp		2	4.24	+	
\perp		1	4.50	+	} 4.50
\perp	\perp	1	4.50	+	
		2	5.17	—	} 5.47
		2	5.76	+	

Wie die Ausmessung ergab, hatte das Blech eine Oberfläche von 50.8 cm². Da sich von diesem Blech 4.50 · 10⁻⁶ g/sec bzw. 5.47 · 10⁻⁶ g/sec lösten, so lösen sich bei einem Pulver, also ohne Rücksicht auf die Strömungsrichtung, im Mittel

$$0.98 \cdot 10^{-7} \text{ g/sec} \cdot \text{cm}^2.$$

Über den geringen Einfluss der andersartigen Rührbedingungen bei Blech und Pulver vergleiche SCHMIDT loc. cit.

Lösungsgeschwindigkeit der Katalysatoren.

Die für die Oberflächenbestimmung zurückgelegten Teile der Nickelpräparate sollten zur Feststellung der Reproduzierbarkeit der Werte in kleinere Teile unterteilt werden. Um dies im Wasserstoffstrom durchzuführen, wurde das Rohr mit dem Nickelpulver (Rest des Reduktionsrohres; siehe S. 432) mit einem beweglichen Gummischlauch (Gummilutscher) an eine besondere „Spinne“ angesetzt. Durch geeignete Bewegungen konnte das Rohr in Wasserstoffatmosphäre geöffnet und sein Inhalt auf drei an die Beine der Spinne angeschlossene, zuschmelzbare und gewogene dünnwandige Kölbchen verteilt werden.

Die Apparatur für die Auflösung war die gleiche wie bei der Bestimmung der Angriffszahl.

Zur Oberflächenbestimmung der Nickelpulver musste aber erst ein Verfahren der Probeentnahme aus der Lösung in kurzen Zeiten und eine Bestimmungsmethode für kleine Nickelkonzentrationen aus-

¹⁾ Neue Rührerstellung.

gearbeitet werden, da in der schon öfters zitierten Arbeit von O. SCHMIDT hierüber keine näheren Angaben vorliegen.

Um bei der Probeentnahme das gelöste Nickel vom aufgeschlämmten ungelösten Pulver zu trennen, benutzten wir Eintauchnutschen für umgekehrte Filtration¹⁾. Die Nutschen (*A* in Fig. 5), die uns die Firma Schott & Gen. freundlicherweise in ganz besonders gleich durchlässigen Exemplaren herausuchte, wurden mit einem kurzen Gummistück Glas an Glas an Gefässe *B* der gezeichneten Form angesetzt. Die Nickellösung wurde innerhalb etwa 10 Sekunden mit der Wasserstrahlpumpe durch die Filter gesogen. Besondere Versuche zeigten, dass kein elementares Nickel hindurchging. Da jedoch die Glasfilter allein mit der Zeit für das elementare Nickel etwas durchlässig wurden, wurden noch aufgeklebte Papierfilter²⁾ vorgeschaltet. Die Pumpe war in der gezeichneten Weise durch Dreiweghähne von den Gefässen *B* getrennt.

Nachdem Temperatur, Rührgeschwindigkeit und Luftstrom einreguliert waren, wurde mit einem dicken Glasstab das Kölbehen mit dem zu lösenden Nickel dicht über der Flüssigkeitsoberfläche zertrümmert und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Nach einigen Sekunden wurde die ganze Vorrichtung der Fig. 5 soweit gesenkt, dass Nutsche I in die Säure eintauchte. Ihre Verbindung mit der Pumpe durch Drehen des Dreiweghahnes bewirkte dann den Beginn, ihre Verbindung mit der Atmosphäre das Ende der ersten Probeentnahme. Mit etlichen Sekunden Abstand folgten in gleicher Weise Nutsche II und III.

Durch Kombination dreier Stoppuhren wurden diese sechs Zeitpunkte bestimmt. Die Einlaufzeiten selbst für die entnommenen etwa 50 cm³ betrugen 10 bis 15 Sekunden; die gefundenen Konzentrationen wurden dann der Mitte zwischen Beginn und Ende dieser Zeit zugeordnet. [Der hierdurch entstehende Fehler fällt wegen der Geradlinigkeit der Lösungskurve (Fig. 7) nicht sehr ins Gewicht.]

Die entnommenen Lösungsproben wurden nach einer Mikromethode analysiert.



Fig. 5. Filtergerät zur Probeentnahme bei der Ni-Auflösung.

¹⁾ Schott & Gen., Liste 4041, Nr. 3643.

²⁾ Schleicher & Schüll, Nr. 575.

Für die Vorversuche wurde zunächst eine von LÖFFELBEIN und SCHWARTZ¹⁾ angegebene titrimetrische Methode mit kleinen Abänderungen benutzt: 50 cm³ der abpipettierten Lösung wurden zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure in einem Becherglas langsam zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft, bis die Salzsäure vollkommen vertrieben war. Aus der wässrigen Nickelchloridlösung wurde das Nickel mit siedender konzentrierter Oxalsäurelösung gefällt. Der Niederschlag wurde auf einer Mikroglasfilternutsche abfiltriert, mit Wasser bis zur Oxalsäurefreiheit gewaschen, auf dem Filter in heisser Schwefelsäure (1:4) gelöst und mit 1/100 norm. $KMnO_4$ aus einer Mikrobürette titriert (Testanalyse: eingewogen und gelöst: 2.54 mg/50 cm³; gefunden 2.35 und 2.38 mg/50 cm³). Die ersten Lösungsversuche mit dieser Methode ergaben, dass die erhaltenen Zeitkurven der Form nach mit denen von SCHMIDT übereinstimmen.

Da die Bestimmungsmethode aber ziemlich langwierig und für die kleinen Nickelkonzentrationen, die bei den inaktivsten Katalysatoren auftreten, zu unempfindlich ist, wurde nach einer bequemeren und genaueren Methode Umschau gehalten. Wir benutzten die kolorimetrische Nickelbestimmungsmethode von ROLLET²⁾: Zur abpipettierten Nickellösung wird Bromwasser bis zum Verbleiben von freiem Brom zugesetzt. Durch Ammoniak wird alles Brom gebunden und dann alkoholische Dimethylglyoximlösung (1%ig) zugesetzt. Es entsteht die tiefrot gefärbte Komplexverbindung eines höherwertigen Nickelions. Die Vergleichslösung für die Colorimetrie muss gleichzeitig mit den zu analysierenden Lösungen einen Tag vor der Messung angesetzt werden. Zu ihrer Herstellung gingen wir von einer Nickelsulfatlösung von bekanntem Gehalt aus. Das Nickel wurde elektrolytisch bestimmt. Der Metallniederschlag (0.2443 g) wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Vertreibung überschüssiger Salzsäure zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und zum Liter verdünnt. Die Lösung war demnach 0.0083 norm. Von dieser Lösung wurden 5 cm³ auf 100 cm³ verdünnt und hiervon 5, 10, 15, 20, 25 cm³ je in ein 50 cm³-Messkölbchen gebracht, mit Bromwasser, Ammoniak und Dimethylglyoximlösung versetzt und auf 50 cm³ aufgefüllt. Die so gewonnenen Lösungen abgestufter Konzentration wurden in einem PULFRICH-Stufenphotometer von Zeiss mit einem Okularfilter für 530 - 100 m μ (grün) alle mit der konzentriertesten verglichen, die Küvetten vertauscht und die Resultate gemittelt. Die Trommelteilung gibt direkt das Intensitätsverhältnis. Es ist innerhalb eines Prozents reproduzierbar.

Fig. 6 zeigt eine Eichkurve, die durch Auftragen der Logarithmen des Intensitätsverhältnisses gegen die Konzentrationen der fünf Lösungen erhalten wurde. Sie ist geradlinig, das BEERSche Gesetz also in unserem Bereich erfüllt. Durch Interpolation auf dieser Geraden kann dann die Konzentration der gleichzeitig angesetzten unbekannten Lösungen abgelesen werden (Testanalyse: gegeben: 79 mg; gefunden: 80.4 mg und 82.6 mg).

In dieser Weise wurden die sechs Katalysatoren Ni II untersucht. Ein typisches Beispiel zeigt Fig. 7. Die Ordinate gibt die Kon-

¹⁾ W. LÖFFELBEIN und J. SCHWARTZ, Ch. Ztg. 47, 369. 1923.

²⁾ A. P.

ROLLET, C. r. 183, 212. 1926.

zentration der zur Abszissenzeit entstandenen Lösung in Gramm Nickel/cm³. Die Figur enthält zwei unabhängige Messungen, die an zwei Abfüllungen desselben Präparates ausgeführt worden sind, beide auf 1 g Nickel bezogen. Der Neigungstangens der Kurven ist die jeweilige Lösungsgeschwindigkeit als Konzentrationszunahme pro Sekunde. Die durchweg erhaltenen Geraden, die nicht durch den Nullpunkt gehen, zeigen, dass nach anfänglich rascherer Auflösung eines disperseren Anteils bald eine konstante Auflösungsgeschwindigkeit und damit auch Korngrösse erreicht wird. Ein Mass für die ursprünglich, d. h. bei der Hydrierung vorhandene Oberfläche ist natürlich nur die allererste Lösungsgeschwindigkeit.

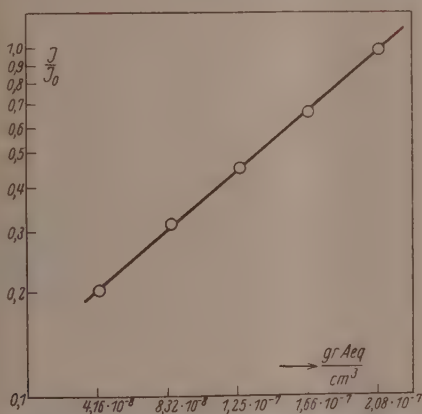


Fig. 6. Extinktion von Ni-Dimethylglyoximlösungen.

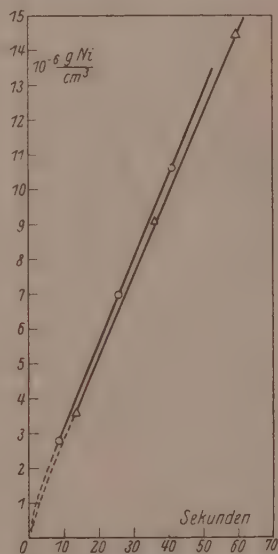


Fig. 7. Lösungskurve eines Ni-Pulvers.

Diese ist aber weder direkt messbar noch extrapolatorisch zu erfassen. Als ungefähres Mass benutzen wir daher mit SCHMIDT die mittlere Lösungsgeschwindigkeit in einem ersten Intervall, aus praktischen Gründen die in den ersten 15 Sekunden.

Die Tabelle 3 enthält die von den auf 1 g Nickel umgerechneten Diagrammen abgelesenen Werte für die nach 15 Sekunden entstandene Lösungskonzentration, und zwar neben den Einzelresultaten die Mittelwerte und deren mittlere Fehler, für deren Ursprung wieder das auf S. 438 Gesagte gilt.

Tabelle 3.

Katalysator Ni II	15-Sekundenwert pro Gramm und Kubikzentimeter Lösung · 10 ⁶	Mittelwert · 10 ⁶
Nr. 4	4.1; 4.3	4.2 ± 0.1
Nr. 5	4.3; 3.9	4.1 ± 0.2
Nr. 6	3.2	3.2
Nr. 3	2.35; 2.5	2.4 ± 0.1
Nr. 2	3.6; 3.8; 3.2	3.5 ± 0.3
Nr. 1	2.0; 1.95; 1.8	1.9 ± 0.1

Bei Ni II Nr. 3 wurde auch der vorher für die Hydrierung verwandte und seither unter Alkohol aufbewahrte Teil selbst aufgelöst; der erhaltene Wert (2.5 gegen 2.35 bei der zurückgelegten anderen Hälfte) zeigt, dass beide Hälften identisch sind¹⁾.

(Die Endgeschwindigkeiten, also die Neigungen des geradlinigen Kurvenstückes selbst, zeigen von einem Katalysator zum anderen dieselbe Variation, aber mit stärkeren Streuungen; sie sind indes in geringerem Grade ein Mass der anfänglichen Oberflächen.)

Bedenken wir, dass die angegebenen Konzentrationen sich auf 1 cm³ und 15 Sekunden beziehen, die Angriffszahl von $0.98 \cdot 10^{-7}$ aber auf das ganze Volumen von 1500 cm³ und 1 Sekunde (siehe S. 440), so erhalten wir zur Umrechnung auf spezifische Oberflächen einen Faktor von

$$\frac{1500}{15 \cdot 0.98 \cdot 10^{-7}} = 1.02 \cdot 10^9.$$

Die so berechneten spezifischen Oberflächen der Nickelproben sind in Tabelle 4 mit den zugehörigen Aktivitäten zusammengestellt.

Tabelle 4.

Katalysator Ni II	Oberfläche in cm ² /g · 10 ⁻³	Aktivität
Nr. 4	4.28	580
Nr. 5	4.20	665
Nr. 6	3.27	290
Nr. 3	2.45	118
Nr. 2	3.57	205
Nr. 1	1.94	100

¹⁾ Die Vergiftung, die nach der Hydrierungsmessung am Schluss 30 % dieses Nickels ergriffen hatte, beeinflusst demnach die Auflösung nicht.

Die Oberflächen liegen bei unseren Katalysatoren in der Grössenordnung $10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$. Sie sind damit um rund eine Zehnerpotenz kleiner als die Oberflächen der SCHMIDTSchen Präparate. Wahrscheinlich liegt dieser Unterschied bei sonst ähnlichen Herstellungsbedingungen an der Reduktionsdauer und dem Schlammverfahren. Eine Rückprüfung erfährt unsere Oberflächenbestimmung dadurch, dass Herr Dr. SCHULTES im hiesigen Laboratorium im Rahmen einer Arbeit über die Bestimmung von Katalysatoroberflächen durch Farbstoffadsorption¹⁾ auch eines unserer Pulver nach seiner völlig abweichenden Methode untersucht hat und zu dem in derselben Grössenordnung liegenden Wert von $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$ gelangt ist.

Besprechung der Ergebnisse.

Man sieht zunächst, dass Oberfläche und Aktivität, wie zu erwarten, einander symbat sind. Um die Form der Abhängigkeit im Sinne unserer anfänglichen Ausführungen zu erkennen, tragen wir in Fig. 8 die Aktivitäten als Ordinaten gegen die zugehörigen spezifischen Oberflächen als Abszissen auf. Es ist ganz ausserhalb der (durch die Grösse der Kreise angedeuteten) Fehlergrenzen ersichtlich, dass keine Geradlinigkeit besteht. Bezeichnen wir die spezifische Oberfläche mit F und setzen an:

$$a = k \cdot F^m,$$

so ist sicherlich $m > 1$.

Zur Bestimmung von m wurde Fig. 8 in ein doppellogarithmisches Diagramm verwandelt und versucht, dessen Punkte durch eine Gerade darzustellen. Das Resultat ist in zwei Richtungen interessant. Einerseits zeigt sich, dass von einem konstanten Exponenten überhaupt nicht gesprochen werden kann, dass vielmehr m mit steigender Aktivität selbst zunimmt. Zweitens ist die Neigung der logarithmischen Kurve überraschend gross, sie variiert etwa zwischen 1.8 und 4; im Mittel beträgt m ungefähr 2.8.

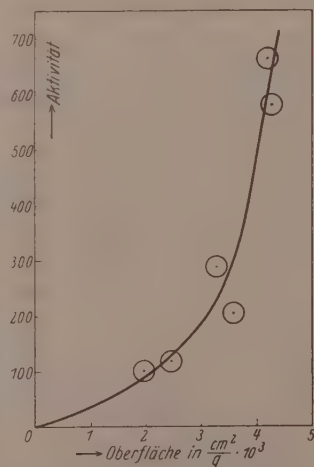


Fig. 8. Spezifische Aktivität und spezifische Oberfläche.

¹⁾ Erscheint später.

Man könnte versucht sein, dieses Ergebnis durch eine Überlagerung einer Katalyse an den Kanten der Kristallite ($m=2$) und einer an ihren Ecken ($m=3$) darzustellen, etwa nach:

$$a = k_1 F^2 + k_2 F^3.$$

Eine solche Darstellung durch zwei wählbare Konstanten ist natürlich mit gewisser Annäherung möglich, doch noch nicht ohne Willkür. Eine rein empirische Wiedergabe durch eine Potenzreihe mit wählbaren, teilweise negativen Koeffizienten wäre besser möglich, aber nicht ausreichend. Wir wollen uns daher auf das qualitative Resultat beschränken, dass sicherlich nach unseren Versuchen die Aktivität rascher ansteigt als die Oberfläche, und uns fragen, was das bedeuten kann.

Es wurde ja schon anfangs erwähnt, dass beim Nichtzutreffen der idealisierten Voraussetzungen von SCHWAB und PIETSCH¹⁾ Abweichungen von der Ganzzahligkeit des Exponenten m zu erwarten sind. Hier soll nun diskutiert werden, welchen Einfluss diese Abweichungen auf die Bedeutung des Resultats haben können bzw. ob ein primärer Wert $m=1$ durch sie zu den gefundenen Werten abgewandelt worden sein könnte.

Die erste Annahme, die nicht streng zuzutreffen braucht, ist die, dass alle Körner der Pulver Einkristalle sind. Wenn das nicht der Fall ist, so können vorwiegend die gröberen Pulver polykristalline Körner enthalten, die eine kanten- und eckenreichere Oberfläche aufweisen als Einkristalle gleicher Grösse. Ein etwaiger Exponent 2 oder 3 kann dadurch dem Wert 1 genähert werden, natürlich ist aber eine primäre Proportionalität mit der Oberfläche, also ein Exponent 1, von diesem Einfluss unabhängig.

Auch die Voraussetzung der geometrischen Ähnlichkeit der Einkristallite zweier Pulver braucht wegen Verwachsungen, Habitusunterschieden usw. nicht erfüllt zu sein. Auch hiervon würde eine primäre Proportionalität unberührt bleiben, und nur primäre Exponenten >1 können durch solche Abweichungen in nicht angebbarer Richtung geändert werden.

Wenn ferner die Pulver nicht homogen dispers sind und ausserdem die Verteilungsfunktion der Korngrössen in verschiedenen Pulvern nicht übereinstimmt, lässt eine einfache Überlegung Abweichungen von ganzen Zahlen erwarten. Und zwar wird der Exponent ver-

¹⁾ Vgl. Anm. 2. S. 427, Mitteilung III.

grössert, wenn die feineren Pulver inhomogener sind, im anderen Fall verkleinert. Auch dieser Einfluss erfasst den Exponenten 1 natürlich nicht.

Endlich muss man sich fragen, ob, besonders im ersten Stadium, die Lösungsgeschwindigkeit wirklich ein Mass für die geometrische Oberfläche ist (siehe auch S. 431), und ob nicht vielmehr auch der Säureangriff bevorzugt an aktiven Stellen (z. B. als Anoden von Lokalelementen) einsetzt. Es ist klar, dass eine solche Abweichung den Exponenten, der katalytische Aktivität und Lösungsgeschwindigkeit verbindet, unbedingt der 1 nähern muss.

Im ganzen ist also zu ersehen, dass die gefundene Abweichung von der Ganzzahligkeit von m bei realen Metallpulvern durchaus zu erwarten ist und daher keinen direkten Anlass zu der Annahme einer kombinierten katalytischen Wirkung (etwa Ecken und Kanten) gibt. Dabei ist aber unter den besprochenen Gründen, die m verändern, wie wir sahen, keiner, der bei einer primären Proportionalität der Aktivität mit der Oberfläche sekundär einen Exponenten über 1 vortäuschen könnte.

Es ist demnach erwiesen, dass die Hydrierungsaktivität unserer Nickelpulver nicht auf die ganze Oberfläche gleichmässig verteilt ist, sondern dass ein kristallographisches Strukturelement niedrigerer Dimension als die Fläche hauptsächlich Träger der aktiven Zentren ist. Als solches Strukturelement kommen die Kanten, vielleicht auch die Ecken der Mikrokristalle in Frage. Aus den besprochenen Gründen liefert der gefundene Zahlenwert für m keine nähere Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten.

Zusammenfassung.

Es werden nach einer von O. SCHMIDT angegebenen Methode spezifische Oberflächen und spezifische katalytische Aktivitäten von Nickelpulvern gemessen und verglichen.

Die Hydrierung von Zimtsäureäthylester in Alkohol mit Wasserstoff an Nickel verläuft nach nullter Ordnung und proportional der Nickelmenge, wenn die Vergiftung durch eine unbekannte Beimengung des Esters berücksichtigt wird. Kinetische Messungen ergeben Zahlenwerte für die Aktivität von sechs Nickelkatalysatoren.

Die spezifische Oberfläche derselben Katalysatoren wird aus ihrer Anfangslösungsgeschwindigkeit in Salzsäure bestimmt. Dazu wird ein System der Probeentnahme durch Schnellfiltration sowie

eine titrimetrische und eine colorimetrische Mikrobestimmungsmethode für Nickel erprobt und verwandt.

Für beide Messreihen werden die Präparate durch besondere Vorrichtungen vor schädigendem Luftzutritt geschützt.

Die erhaltenen Oberflächen und Aktivitäten sinken mit steigender Reduktionstemperatur und -dauer.

Die Aktivitäten steigen etwa mit der 2·8. Potenz der Oberflächen in einem Bereich von 1:6·6.

Eine eingehende Diskussion dieses Ergebnisses führt dazu, dass in diesem Fall nicht einfach die Oberflächen, sondern wahrscheinlich Kanten oder Ecken oder beide der Mikrokristalle vorwiegende Träger der katalytischen Aktivität sind.

Herr Geheimrat Prof. Dr. H. WIELAND als Direktor des Laboratoriums, die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und in besonderem Masse die Münchener Universitäts-Gesellschaft haben die Durchführung dieser Untersuchung durch freundliche Zuwendung von Mitteln, Materialien und Apparaten ermöglicht und unterstützt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, allen Genannten an dieser Stelle hierfür nochmals herzlich zu danken.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akad. der Wissensch.
März 1931.

Über die Quantenausbeute bei der Photolyse des Silberchlorids¹⁾.

Von

P. Feldmann.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 4. 31.)

Es wird eine potentiometrische Methode ausgearbeitet, mit welcher die Abspaltung von Chlor während der Belichtung von Silberchloridniederschlägen unter Nitritlösung als Chloraceptor verfolgt wird. Die Quantenausbeute bei $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ erreicht Werte¹⁾, welche innerhalb der Versuchsfehler von einigen Prozenten gleich Eins sind und nach längerer Belichtung abfallen. Unregelmässigkeiten, welche sich zu Beginn der Belichtung bemerkbar machen, haben in der nachfolgenden Arbeit (mit A. STERN) ihre Aufklärung gefunden.

I. Einleitung.

Setzt man die Silberhalogenide der Einwirkung von Licht einer ihrem Absorptionsbereich angehörenden Wellenlänge aus [die langwellige Absorptionsgrenze des Silberchlorids liegt bei etwa $390 \text{ m}\mu$ ²⁾], so verfärben sie sich durch Bildung von Silber und gleichzeitig wird Halogen abgespalten³⁾. S. E. SHEPPARD und A. P. H. TRIVELLI⁴⁾ sowie K. FAJANS⁵⁾ haben unabhängig voneinander die Ansicht geäußert, dass der Prozess, der sich im Silberhalogenid bei Belichtung abspielt, im Übergang von Elektronen von Halogen- zu Silberionen bestehe. Nun sind nach K. FAJANS⁶⁾ die Halogenionen im Silberhalogenidgitter (mit Ausnahme des Fluorids) stark durch die nicht edelgasähnlichen Silberionen deformiert und die Bindung in diesen Gittern bildet ein Übergang zwischen der idealen Ionenbindung und der ganz unpolaren Bindung. Auf jeden Fall kann man aber den photochemischen Prozess als einen vollständigen Übergang von Elektronen zu dem positiven Bestandteil des auch im Falle von AgJ noch eine gewisse Polarität aufweisenden Gitters betrachten, und zwar von Elektronen, die dem

¹⁾ Vgl. die vorläufige Mitteilung: Naturw. 16, 530. 1928. ²⁾ R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik 64, 606. 1930. ³⁾ Vgl. besonders LÜPPO-CRAMER, EDERS Handbuch der Photogr. Bd. 2, Teil I, S. 163ff. Siehe auch S. 451 dieser Arbeit.

⁴⁾ S. E. SHEPPARD und A. P. H. TRIVELLI, Photogr. J. 61, 403. 1921.

⁵⁾ K. FAJANS, Ch. Ztg. 1921, S. 666; Z. Elektrochem. 28, 499. 1922. ⁶⁾ K. FAJANS, Naturw. 11, 165. 1923; von späteren Arbeiten vgl. den Beitrag in EDERS Handbuch der Photogr. 2, 1. 1927.

negativen Bestandteil angehören oder auch in gewissem Grade beiden Bestandteilen gemeinsam sind. Es erhebt sich die Frage, ob die Absorption eines Lichtquants im Silberhalogenid stets mit einem derartigen Elektronenübergang, also mit der Bildung eines Chlor- und Silberatoms verbunden, ob also die photochemische Quantenausbeute im Sinne der EINSTEINSchen Äquivalenzbeziehung Eins ist. Da die Photolyse der Silberhalogenide die Grundlage für die wichtigsten Verfahren der Photographie bildet, hat die Bestimmung der Quantenausbeute, mit der sie geschieht, in den letzten Jahren mehrfach Bearbeitung gefunden. Die ersten Messungen dieser Art wurden an Emulsionen ausgeführt, wie sie in der photographischen Praxis verwendet werden. F. WEIGERT und W. SCHÖLLER¹⁾ untersuchten eine sehr feinkörnige photographische Emulsion, die ausser Silberchlorid und Gelatine vor allem noch Silbersalze organischer Säuren enthielt. Sie kamen zu dem Schluss, dass das EINSTEINSche Äquivalenzgesetz nur für die von feinverteiltem Silber herrührende Absorption gilt, nicht aber für die Absorption im Silberchlorid selbst. Im Gegensatz hierzu stehen die Anschauungen von J. EGGERT und W. NODDACK²⁾, die bei ihren Messungen Emulsionen von Silberchlorid und -bromid benutzten, welche wesentlich grobkörniger als die von WEIGERT und SCHÖLLER verwandten, und frei von organischen Silbersalzen waren. Für die gesamte Absorption in der Emulsion erhalten EGGERT und NODDACK Quantenausbeuten, die weit unter Eins liegen³⁾. Durch Verteilung der Absorption auf Gelatine und Silberhalogenid ergab sich jedoch für den Anteil des Silberhalogenids bei schwacher Zersetzung die Quantenausbeute Eins. Auch R. LUTHER und F. WEIL³⁾ erhielten für die gesamte Absorption in Bromsilbergelatineemulsionen weit unterhalb Eins liegende Quantenausbeuten, führen dies aber nicht wie EGGERT und NODDACK auf eine starke Beteiligung der Gelatine an der Absorption, sondern auf Rückreaktion zurück. Imprägnieren sie nämlich die Emulsion mit Nitrit, so liefert ihre Bestimmungsmethode die Quantenausbeute Eins.

Die Schwierigkeiten bei den Messungen an photographischen Emulsionen, die sich sowohl auf die Bestimmung der Absorption im Silberhalogenid als auch auf die Bestimmung des chemischen Um-

¹⁾ F. WEIGERT und W. SCHÖLLER, Ber. Berl. Akad. **1921**, 641. ²⁾ J. EGGERT und W. NODDACK, Ber. Berl. Akad. **1921**, 631; **1923**, 116. Z. Physik **20**, 299. 1923; **31**, 922. 1925. ³⁾ Vgl. die Bemerkung R. LUTHERS in der Diskussion zum Vortrag J. EGGERTS, Z. Elektrochem. **32**, 500. 1926.

satzen erstrecken, haben dazu geführt, dass über die Auswertung der Versuchsergebnisse noch keine einheitliche Auffassung erreicht wurde¹⁾. Es lag nahe, diese Schwierigkeiten dadurch zu vermeiden, dass man bindemittelfreies Silberhalogenid zur Messung benutzte, wie dies für andere photochemische Untersuchungen in neuerer Zeit mehrfach geschehen ist. So in den Arbeiten von K. FAJANS, W. FRANKENBURGER und W. STEINER²⁾, in denen eine optische Sensibilisierung der Silberhalogenide durch adsorbierte Ionen festgestellt wurde, und in Arbeiten von R. SCHWARZ und seinen Mitarbeitern³⁾, von P. P. KOCH und KREISS⁴⁾ und von E. J. HARTUNG⁵⁾, die mit verschiedenen Methoden Halogenabspaltung beobachteten. Quantenausbeuten an bindemittelfreiem Silberbromid wurden von H. KIESER und von E. MUTTER⁶⁾ bestimmt. Niederschläge von Silberbromid werden in diesen Arbeiten unter Wasser teilweise mit Zusatz der Bromakzeptoren Natriumnitrit oder Silbernitrat belichtet. Die belichteten Niederschlagsschichten sind so dick, dass kein Licht durchgelassen wird, so dass zur Bestimmung der absorbierten Energie nur die Messung der eingestrahnten Energie und des Reflexionsvermögens der Schichten notwendig ist. Zur Bestimmung des chemischen Umsatzes wird von KIESER das Silberbromid in Natriumthiosulfat gelöst. Das bei der Belichtung entstandene elementare Silber wird abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und mit Rhodanammonium nach VOLHARD titriert. Die Methode wird stark kompliziert durch eine von Silberkeimen katalysierte Bildung von Silbersulfid aus der Thiosulfatlösung.

E. MUTTER bestimmt die bei der Belichtung gebildeten Bromionen, indem er Silbernitrat im Überschuss zugibt und nach VOLHARD zurücktitriert. Wird die gesamte Absorption, einschliesslich derjenigen, die im belichteten Silberbromid neu auftritt, in Rechnung gesetzt, so ergibt sich bei KIESER durch Silberbestimmung eine maximale

1) Vgl. F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. **99**, 499. 1921; Z. Physik **18**, 232. 1923; **34**, 918. 1925. F. WEIGERT und F. LÜHR, Z. Elektrochem. **34**, 605. 1928. J. EGGERT und W. NODDACK, Z. Physik **21**, 264. 1924; **31**, 925. 1925; **34**, 918. 1925. H. H. SCHMIDT und F. PRETSCHNER, Z. Physik **58**, 139. 1929. 2) K. FAJANS, Ch. Ztg. **1921**, S. 666; Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922. W. FRANKENBURGER, Z. physikal. Ch. **105**, 255. 1923. W. STEINER, Z. physikal. Ch. **125**, 275. 1927. K. FAJANS und W. STEINER, Z. physikal. Ch. **125**, 307. 1927. 3) R. SCHWARZ und H. STOCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2111. 1921. R. SCHWARZ und P. GROSZ, Z. anorg. Ch. **133**, 389. 1924. 4) P. P. KOCH und KREISS, Z. Physik **32**, 384. 1925. 5) E. J. HARTUNG, J. chem. Soc. London **125**, 2198. 1924. 6) H. KIESER, Z. wiss. Phot. **26**, 1. 1928. E. MUTTER, Z. wiss. Phot. **26**, 193. 1929.

Quantenausbeute von 0.85. Die Ausbeuten fallen rasch mit wachsender Belichtung. Die Brombestimmung bei MUTTER liefert etwa 30 % kleinere Quantenausbeuten als die Silberbestimmung. An einem empfindlicheren Präparat als das von KIESER benutzte, misst MUTTER eine maximale Ausbeute von 0.86. Fehlt der Bromakzeptor Natriumnitrit, so ist die Quantenausbeute nur etwa 0.15 bis 0.11.

R. HILSCH und R. W. POHL¹⁾ bestimmten Quantenausbeuten an *AgCl*- und *AgBr*-Einkristallen auf rein optischem Wege. Sie benutzten zur Zersetzung Licht, das vom Silberhalogenid nur ganz schwach absorbiert wird (405 m μ bei *AgCl* und 475 m μ bei *AgBr*) und erzielten so eine einigermaßen homogene Durchfärbung. Die Absorptionsbande der entstandenen Farbzentren wurde ausgemessen, worauf sich deren Zahl der Grössenordnung nach berechnen liess. Die Quantenausbeuten ergaben sich zu 0.4 für *AgCl* und zu 0.3 für *AgBr*. Der zersetzte Bruchteil des Silberhalogenids war nur von der Grössenordnung 10^{-7} , nach HILSCH und POHL nicht grösser als in einer normal belichteten photographischen Platte. Wenn also auch die Empfindlichkeit dieser Absorptionsmethode sehr hoch ist, so hat sie doch den Nachteil, dass mit ihr nur die Grössenordnung der Quantenausbeute bestimmt wird, und dass sie ausserdem nur für sehr schwach absorbiertes Licht anwendbar ist. Für eine genauere Bestimmung der Quantenausbeute ist man daher zunächst auf chemische Methoden angewiesen. Die Messungen an Emulsionen liefern infolge der ihnen anhaftenden Unsicherheiten wohl auch nicht mehr als die Grössenordnung der Quantenausbeute. Von den Messungen an bindemittelfreiem *AgBr* sind wohl die Ergebnisse MUTTERS sicherer als die KIESERS, da bei Bestimmung des gebildeten Silbers erhebliche Schwierigkeiten auftreten. Einen Grund für die erwähnte, zwischen ihren Messungen auftretende Diskrepanz von 30 % vermögen die Autoren nicht anzugeben. Nun wurden schon vor längerer Zeit Ergebnisse der Messung der Quantenausbeute an bindemittelfreiem *AgCl* bei 365 m μ kurz mitgeteilt²⁾, die mit einer Methode gewonnen wurden, deren Fehlergrenze nur wenige Prozente betrug. Im folgenden soll diese Methode sowie die mit ihr und einer inzwischen noch verfeinerten Methode gewonnenen Ergebnisse genauer beschrieben werden.

¹⁾ R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **64**, 612. 1930.
Naturw. **16**, 530. 1928.

²⁾ P. FELDMANN,

II. Messmethode.

1. Prinzip.

Die Belichtung der in Wasser bzw. Natriumnitritlösung aufgeschlemmten Silberchloridniederschläge erfolgt in einer Anordnung, welche ermöglicht, dass das gesamte eingestrahlte Licht der Wellenlänge $365\text{ m}\mu$ vom Silberchlorid absorbiert wird. Die entstehenden Chlorionen werden potentiometrisch bestimmt. Die eingestrahelte Energie wird mit einer Thermosäule gemessen, die mit der HEFNER-Lampe geeicht ist.

2. Versuchsanordnung für Belichtung und Energiemessung.

Ein Becherglas *B* aus Uviolglas (Fig. 1) von 9 cm Höhe und 6 cm Durchmesser ist mit einer bis in seine Mitte reichenden, sich konisch verjüngenden Einbuchtung *O* versehen. Das Gefäß, ein kleiner

- B* Uviolglasgefäß.
O Einbuchtung in *B*.
R Rührer.
M Reflektor.
*E*₁, *E*₂ Blenden.
*V*₁, *V*₂ Rouleauverschlüsse.
Q Quarzlampe.
S Spiegel.
*T*₁, *T*₂ Thermosäulen.
U Schalter.
K, *K'* Küvetten.
F Nickeloxydglas.
G Galvanometer.

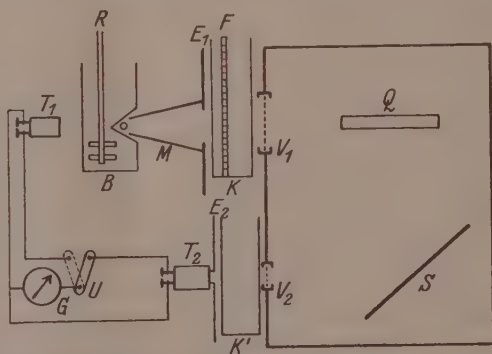


Fig. 1. Versuchsanordnung bei Belichtung und Strahlungsmessung.

Rührer *R* aus Uviolglas und der diesen treibende Elektromotor sind an einem Stativ befestigt, das sich auf Rädern und Schienen leicht verschieben lässt. In die Öffnung *O* passt ein kleiner Metallreflektor *M*. An diesen kann zur Messung der aus dem Reflektor austretenden Energie statt des Becherglases eine Flächenthermosäule *T*₁ angesetzt werden. Es wurde eine Flächenthermosäule nach MOLL der Firma Kipp & Sohn, Delft, in Verbindung mit einem Drehspulspiegelgalvanometer benutzt. Der Reflektor *M* sitzt auf der Blende *E*₁, die eine kreisrunde Öffnung von 1.9 cm Durchmesser hat, so fest, dass er sich während der Messung nicht verschieben kann. Das Licht fällt auf

diese Öffnung durch die das Lichtfilter enthaltende Absorptionskuvette K (vgl. Abschn. 5) und kann durch den Rouleauverschluss V_1 ausgeschaltet werden. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberquarzlampe Q von Heraeus, welche in einem lichtdichten gut ventilierten Kasten steht. Ein Spiegel S reflektiert Licht von der Quarzlampe durch das Kupfersulfatfilter K und die Blende E_2 auf das Thermoelement T_2 (von Zeiss nach VOEGEL). Die Thermosäule T_1 dient zur Messung der eingestrahnten Energie. T_2 zur Kontrolle der Konstanz der Quarzlampe während der Belichtung. Besondere Versuche zeigten, dass bei Änderung der Belastung der Quarzlampe die mit T_1 und T_2 gemessenen Ausschläge einander stets proportional sind.

3. Prüfung auf Vollständigkeit der Absorption.

Die Einbuchtung des Belichtungsgefäßes hat den Zweck, Lichtverluste durch Reflexion am Glas und besonders an dem Silberchlorid, das durch den Rührer aufgewirbelt wird, zu vermeiden. Der Nachweis, dass dies durch die gewählte Anordnung erreicht wird, wurde folgenderweise geführt.

Erstens wurde gezeigt, dass der aus O zurückreflektierte Teil der einfallenden Strahlung zu vernachlässigen ist. Hierzu wurden zwei 2 mm breite Streifen eines photographischen Auskopierpapiers mit den Schichtseiten nach aussen aufeinandergelegt und so vor der Öffnung O zwischen Reflektor und Gefäß befestigt, dass die eine Schichtseite der Lichtquelle, die andere dem Gefäß zugekehrt war. Die direkt bestrahlte Schicht war schon nach 10 Sekunden intensiv geschwärzt, während die dem Gefäß zugekehrte selbst nach 4 Minuten Belichtungszeit rein weiss blieb. Etwaige Verluste durch Reflexion bleiben daher sicher unter 1%. Im Gefäß wurde während des Versuchs dieselbe Menge Silberchlorid (1_{20} Mol) aufgewirbelt, die auch bei den späteren Messungen stets angewandt wurde.

Zweitens ergibt sich aus folgendem Versuch, dass 1_{20} Mol Silberchlorid genügen, um die eintretende Strahlung vollkommen zu absorbieren. Das mit Wasser gefüllte Gefäß wurde mit einem Blatt eines photographischen Entwicklungspapiers umgeben. Dann wurde 1 Minute lang belichtet. Im Entwickler wurde das Blatt sofort tief schwarz. Wurde dagegen im Gefäß 1_{20} Mol Silberchlorid durch den Rührer aufgewirbelt, so schwärzte sich das Blatt selbst nach 30 Minuten langer Belichtung nur ganz schwach an wenigen Punkten, wo die Intensität der durchtretenden Strahlung besonders gross war.

Mit derselben Methode konnte nachgewiesen werden, dass auch durch den Boden des Gefässes und die Flüssigkeitsoberfläche kein in Betracht kommender Teil der Strahlung wieder austritt.

4. Das Lichtfilter.

Das Lichtfilter besteht aus der Küvette *K* (3 cm weit) mit konzentrierter Kupfersulfatlösung und einer Nickeloxydglasseibe. Eine spektrophotometrische Prüfung¹⁾ zeigte, dass seine Durchlässigkeit ausserhalb des Bereichs von 350 bis 393 $m\mu$ kleiner als 1% ist. An den Grenzen dieses Bereichs, der von den starken Quecksilberlinien nur die Liniengruppe bei 365 $m\mu$ enthält, steigt die Absorption stark an. Schaltet man eine Gelscheibe oder eine 1 cm dicke Schicht gesättigter Äsculinlösung vor, so sinkt die Durchlässigkeit des Filters für das Licht der Quarzlampe so stark, dass die Thermosäule keinen Ausschlag mehr zeigt. Es wird also auch kein Ultrarot durchgelassen. Das eingestrahelte Licht ist demnach praktisch monochromatisch von der Wellenlänge 365 $m\mu$.

5. Darstellung des Silberchlorids.

Zu $\frac{1}{20}$ Mol *KCl*, in 500 cm³ Wasser gelöst, floss unter Rührung etwas weniger als die äquivalente Menge 1 norm. Silbernitratlösung. Mit 0.1 norm. Silbernitratlösung wurde dann potentiometrisch bis zur Äquivalenz titriert und etwa 1 Stunde lang stark gerührt. Das flockig ausfallende Silberchlorid ging dabei in ein grobkörniges Pulver über. Das Präparat wurde durch mehrmaliges Dekantieren mit Leitfähigkeitswasser ausgewaschen (weiter als Präparate A angeführt).

Ein Teil der Präparate wurde in anderer Weise gefällt. Die *KCl*- und die *AgNO₃*-Lösung tropften gleichzeitig in 500 cm³ Wasser, in das eine Silberelektrode eintauchte, deren Potential gegen eine Normalkalomelektrode während des Ausfällens beobachtet wurde. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so reguliert, dass die Lösung nach Ausweis des Potentials stets annähernd äquivalent blieb. Während des Ausfällens treten also bei diesem Verfahren nie grössere Chlor- oder Silberionenkonzentrationen auf (Präparate B).

¹⁾ Für die Ausföhrung der Prüfung bin ich Herrn Privatdozenten Dr. H. FROMHERZ zu Dank verpflichtet. Über die dazu benutzte Apparatur vgl. Z. physikal. Ch. (B) 1, 301. 1928.

6. Bestimmung des chemischen Umsatzes.

Bei Versuchen, die eine möglichst weitgehende Steigerung der Genauigkeit der potentiometrischen Titration von Chlor- und Silberionen zum Ziel hatten, beobachteten E. LANGE, E. SCHWARTZ und M. v. STACKELBERG¹⁾, dass das Potential inkonstant wurde, wenn der das Silberchlorid enthaltende Titrierbecher dem Sonnenlicht oder dem Licht einer Bogenlampe stark ausgesetzt war. Sie schlossen daraus, dass diese Potentialänderungen von der Zersetzung des Silberchlorids durch Licht herrührten. Da die Verfolgung der Beobachtung diesen Schluss bestätigte, lag es nahe, die empfindliche potentiometrische Methode zu benutzen, um den Verlauf der Photolyse des Silberchlorids zu beobachten. Dies geschah bei den ersten Versuchen in der Weise, dass die Chlorionen in der bei potentiometrischen Titrationen allgemein üblichen Weise bestimmt wurden (Methode I). Später wurde ein dem vorliegenden Zweck wesentlich besser angepasstes Verfahren benutzt (Methode II).

Methode I.

Die gesamte, bei Belichtung entstehende Chlorionenmenge wird nach Ende der Belichtung potentiometrisch titriert. Die zur Titration dienende Apparatur war der von LANGE und SCHWARTZ benutzten ähnlich. Zur Titration wurde das Belichtungsgefäß durch einen mit Ammoniumnitratlösung gefüllten Heber mit einer Normalkalomelektrode verbunden und mit Eis gekühlt, weil die Genauigkeit der Titration durch Verminderung der Löslichkeit des Silberchlorids erhöht wird²⁾. Zur Potentialmessung diente eine Walzenmessbrücke in Kompensationsschaltung, als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer von 10^{-9} Amp. Stromempfindlichkeit. Die kleinste beobachtete Potentialdifferenz war $\frac{1}{50}$ Millivolt. Aus einer Mikrobürette wurde eine $\frac{1}{1000}$ n. Silbernitratlösung in Portionen von 0.225 cm^3 (5 Tropfen) zugesetzt. Obwohl die Titrationskurve wegen des relativ grossen Volumens und der grossen Niederschlagsmenge ein sehr flaches Maximum hatte, konnte die Lage des Äquivalenzpunktes auf $\pm 0.1 \text{ cm}^3$ genau festgelegt werden. Die Schwankungen des Potentials betrugen etwa $\frac{1}{50}$ Millivolt pro Minute.

¹⁾ E. LANGE, E. SCHWARTZ und M. v. STACKELBERG, Z. Elektrochem. **32**, 240. 1926; Z. physikal. Ch. **129**, 111. 1927. ²⁾ E. LANGE und E. SCHWARTZ, loc. cit., S. 241.

Methode II.

Während der Belichtung wird die Potentialänderung verfolgt, die eine in das Belichtungsgefäß eintauchende Silberelektrode gegen eine Normalkalomelektrode zeigt. Aus dieser Potentialänderung wird in der gleich zu beschreibenden Weise die Menge der entstandenen Chlorionen ermittelt. Belichtungsgefäß und Kalomelektrode wurden in einen Blechkasten eingebaut, der vom Thermostatenwasser durchströmt war. Die Temperatur des Wassers lag nur etwa 2° über Zimmertemperatur, um grössere Temperaturdifferenzen im Ammoniumnitratheber, die Potentialschwankungen verursachen könnten, zu vermeiden. Es gelang, den im Dunkeln vorhandenen Gang des Potentials unterhalb von 0.003 Millivolt pro Minute zu halten. Um nun die einer gemessenen Potentialänderung entsprechende Chlorionenmenge zu ermitteln, wurde $\frac{1}{100}$ norm. Silbernitratlösung portionsweise unter Messung der jeweils auftretenden Potentialänderungen zugesetzt. Vor und nach jeder Belichtung wurden in dieser Weise „Potentialkurven“ aufgestellt, welche die Potentialverschiebung als Funktion des zugesetzten Volumens Silbernitratlösung darstellten (Fig. 2).

An jeder dieser beiden Kurven konnte die einer gemessenen Potentialdifferenz entsprechende Menge Chlorionen abgelesen werden. Die gute Übereinstimmung der Potentialkurven und der ihnen entnommenen Chlorionenwerte (vgl. Tabelle 3, Spalte 5) zeigt, dass die bei Belichtung auftretenden Potentialänderungen ausschliesslich auf Entstehung von Chlorionen zurückzuführen sind. Die anderen, durch die Belichtung verursachten Änderungen des Systems, wie z. B. Vergrößerung der Wasserstoffionenkonzentration (bei Reaktion des Chlors mit Wasser entsteht HCl) oder Veränderung der Oberfläche und damit des Adsorptionsvermögens des Silberchlorids, haben also keinen feststellbaren Einfluss auf das Potential. Wäre das nämlich der Fall, so müsste sich während der Belichtung die Potentialkurve verändern und die vor und nach der Belichtung gemessenen Potentialkurven könnten dann nicht gleiche Chlorionenwerte liefern. Indem man die

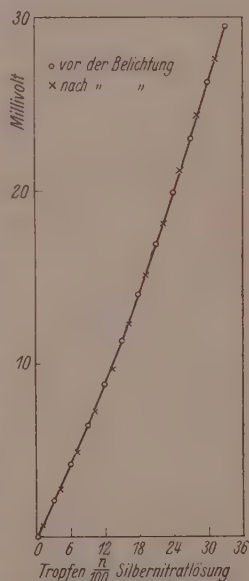


Fig. 2. Potentialkurven.

Potentialänderung während der Belichtung verfolgt, erhält man nach Methode II in einem einzigen Versuch die Quantenausbeute für beliebig viele Belichtungszeiten. Hingegen liefert ein Versuch nach Methode I nur die Quantenausbeute für die gesamte Belichtungszeit. Einen weiteren Vorzug bildet die grössere Empfindlichkeit der Methode II. Sie wird immer dann mit Vorteil anzuwenden sein, wenn es sich um potentiometrische Bestimmung sehr kleiner Substanzmengen handelt.

7. Messung der eingestrahnten Energie.

Um die eingestrahlte Energie in absolutem Mass zu erhalten, wurde die Thermosäule T_1 mit der HEFNER-Lampe geeicht, deren Gesamtstrahlung W. GERLACH¹⁾ gemessen hat. Die Eichung wurde von Zeit zu Zeit wiederholt. Vor jeder Belichtung wurden einige Male mit der Thermosäule T_1 und Thermoelement T_2 (vgl. Abschn. II) die Galvanometerausschläge p_1 bzw. p_2 abwechselnd gemessen, um das Verhältnis $f = \frac{p_1}{p_2}$ zu bestimmen. Dann wurde an Stelle von T_1 das Belichtungsgefäß an den Reflektor angesetzt. Während der nun folgenden Belichtung wurden zur Kontrolle der Intensitätsschwankungen der Quarzlampe die Ausschläge p_2 von Zeit zu Zeit gemessen. Die Schwankungen betrugen bei einer Brenndauer von etwa 2 Stunden 5 bis 10 %. Die Zahl ΔQ der in der Zeit ΔT eingestrahnten Quanten ergibt sich zu:

$$\Delta Q = \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot E_0 \cdot f \cdot \bar{p}_2 \cdot \Delta T. \quad (1)$$

Hier bedeutet λ die Wellenlänge, E_0 die pro Sekunde eingestrahlte Energie für $p_1 = 1$ cm, \bar{p}_2 den Mittelwert von p_2 im Zeitabschnitt ΔT , h die PLANCKSche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit.

8. Genauigkeit der Methode.

Es interessiert vor allem die Genauigkeit, mit welcher der Absolutwert der Quantenausbeute festgelegt ist. Ein systematischer Fehler kann in die Messung bei Bestimmung der Eichkonstante der Thermosäule eingehen. Die Reproduzierbarkeit der Eichung mit der HEFNER-Lampe ist zwar etwa 1.5 % ²⁾. Es ist jedoch möglich, dass ein systematischer Fehler dadurch entsteht, dass die Absorption der Strahlung der HEFNER-Lampe in der Thermosäule von derjenigen der

¹⁾ W. GERLACH, Physikal. Z. 5, 577. 1913. ²⁾ W. GERLACH, loc. cit., S. 581.

Wellenlänge 365 m μ etwas abweicht. Die Genauigkeit der Energiemessung sei deshalb nur zu $\pm 5\%$ angenommen. Die Fehler bei Bestimmung der entstehenden Chlorionen kommen demgegenüber wenig in Betracht, da sie nicht systematischer Natur sind. Der Fehler mit dem der Mittelwert der bestimmten Quantenausbeute behaftet ist, wird daher $\pm 5\%$ kaum überschreiten. Es sei ferner noch der Fehler angegeben, mit dem die Relativwerte der im Verlauf einer Messung nach Methode II bestimmten Quantenausbeuten behaftet sein können. Der maximale Fehler beträgt hier bei der Energiemessung $\pm 2\%$, bei Bestimmung der Chlorionen $\pm 3\%$, insgesamt also maximal $\pm 5\%$.

III. Ergebnisse.

1. Messungen nach Methode I.

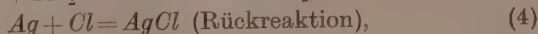
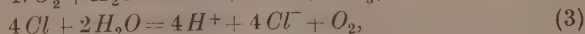
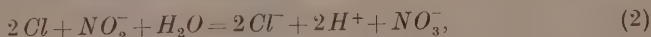
Bei den acht nach Methode I (Abschn. B, 6) ausgeführten Messungen, deren Ergebnisse Tabelle 1 enthält, wurden vor der Belichtung 5 cm³ $\frac{1}{100}$ mol. Natriumnitritlösung zugesetzt.

Tabelle 1. Quantenausbeuten in Gegenwart von Natriumnitrit ($\lambda = 365$ m μ).

Versuch Nr.	Belichtungs- zeit in Min.	Erg. sec ⁻¹ eingestrahlt	Quanten eingestrahlt	Cl-Ionen titriert	Quanten- ausbeute
1	10	131 · 10 ²	14.5 · 10 ¹⁷	12.3 · 10 ¹⁷	0.85
2	16	116 · 10 ²	20.7 · 10 ¹⁷	17.5 · 10 ¹⁷	0.85
3	16	105 · 10 ²	21.0 · 10 ¹⁷	17.8 · 10 ¹⁷	0.85
4	16	120 · 10 ²	21.3 · 10 ¹⁷	18.0 · 10 ¹⁷	0.85
5	24	114 · 10 ²	30.5 · 10 ¹⁷	26.4 · 10 ¹⁷	0.86
6	33	120 · 10 ²	48.9 · 10 ¹⁷	38.6 · 10 ¹⁷	0.88
7	34	129 · 10 ²	48.7 · 10 ¹⁷	40.6 · 10 ¹⁷	0.84
8	36	125 · 10 ²	50.2 · 10 ¹⁷	43.9 · 10 ¹⁷	0.87

Mittel: 0.86

Die bei Belichtung primär aus dem Silberchlorid entstehenden Chloratome müssen bei Gegenwart von Nitrit im Sinne der Gleichungen (2), (3) oder (4) reagieren, da andere Reaktionsfolgen, wie z. B. (5) zur Bildung von Produkten führen, die von Nitrit reduziert werden. Das gesamte Chlor wird also in Form von Chlorionen erhalten oder reagiert z. T. mit dem Silber zurück:



Die Quantenausbeute ergibt sich im Mittel zu 0.86, woraus folgt, dass bei Gegenwart von Nitrit die Rückreaktion nach (4) keine grosse Rolle spielt. Immerhin ist die Abweichung vom Wert 1.00 so gross, dass sie den Versuchsfehler von 5% überschreitet. Die Vermutung lag nahe, dass die Quantenausbeute nur bei sehr kleinen Zersetzungen den Wert 1 erreicht. Je mehr elementares Silber im Silberchlorid schon vorhanden ist, mit desto grösserer Wahrscheinlichkeit kann ein photolytisch gebildetes Chloratom mit einem Silberatom zurückreagieren. Ein anderer Umstand, der ein Sinken der Quantenausbeute mit wachsendem Gehalt an Silber verursachen kann, besteht im Auftreten einer neuen, vielleicht nur wenig oder gar nicht photochemisch wirksamen Absorption. Die Zahlen der Tabelle 1 lassen eine Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Grad der Zersetzung nicht erkennen, doch war das Intervall von etwa 1:3, in dem sich dieser bewegt, zu klein, um das Vorhandensein einer solchen Abhängigkeit auszuschliessen. Versuche nach Methode II zeigen (vgl. den folgenden Abschnitt), dass mit wachsender Zersetzung die Quantenausbeute in der Tat langsam sinkt.

Unterbleibt der Zusatz von Natriumnitrit, so erhält man, wie die Versuche der Tabelle 2 zeigen, wesentlich kleinere Quantenausbeuten.

Tabelle 2. Quantenausbeuten an Silberchlorid unter Wasser ($\lambda = 365 \text{ m}\mu$).

Versuch Nr.	Belichtungs- zeit in Min.	Erg. sec^{-1} eingestrahlt	Quanten eingestrahlt	Cl-Ionen titriert	Quanten- ausbeute
9	28	$128 \cdot 10^2$	$39.8 \cdot 10^{17}$	$18.0 \cdot 10^{17}$	0.45
10	28	$131 \cdot 10^2$	$40.8 \cdot 10^{17}$	$18.8 \cdot 10^{17}$	0.46

Da sie recht genau halb so gross waren als mit Nitrit, wurde in der vorläufigen Mitteilung der Schluss gezogen, dass das abgespaltene Chlor mit Wasser nach Gleichung (5) reagiert und die Hälfte des Chlors in unterchloriger Säure gebunden dem potentiometrischen Nachweis entgeht. Die nähere Untersuchung (vgl. die folgende Arbeit) zeigte jedoch, dass unterchlorige Säure sich nicht nachweisen lässt. Auch bei Photolyse in Abwesenheit anderer Akzeptoren als Wasser tritt Halogen nur in Form von Halogenionen auf, wie E. MUTTER¹⁾ schon im Falle des Silberbromids gezeigt hat. Das Ergebnis, dass die Quantenausbeuten bei Photolyse unter Wasser niedriger sind als unter

¹⁾ E. MUTTER, loc. cit.

Tabelle 3. Quantenausbeuten, gemessen an Silberchloridpräparaten A¹⁾ unter Nitritlösung (λ 365 m μ).

Ver- such Nr.	Mittlere Strahlungs- intensität in Erg. sec ⁻¹	Be- leuchtungs- zeit in Min.	10 ¹⁷ Quanten eingestr. (ΔQ)	10 ¹⁷ Cl ⁻ -Ionen gefunden (ΔN)	10 ¹⁷ Quanten seit Beginn (Q)	10 ¹⁷ Cl ⁻ -Ionen seit Beginn (N)	Quanten- ausbeute $\frac{\Delta N}{\Delta Q}$
11	$5.2 \cdot 10^3$	0		²⁾	0.00	0.00	
		3	1.70	1.21 1.21	1.70	1.21	0.71
		7	2.27	1.99 1.99	3.97	3.20	0.88
		11	2.25	2.12 2.12	6.2	5.3	0.94
		16	2.81	2.59 2.61	9.0	7.9	0.93
		22	3.38	3.10 3.12	12.4	11.0	0.92
		30	4.50	4.33 4.35	16.9	15.3	0.96
		49	10.7	9.83 9.89	27.6	25.2	0.92
		61	6.6	6.02 6.02	34.2	31.2	0.91
		76	8.3	7.26 7.26	42.5	38.5	0.87
		91	8.3	7.56 7.62	50.8	46.1	0.91
		111	11.1	9.46 9.56	61.9	55.6	0.86
		131	11.2	9.41 9.53	73.0	65.1	0.84
		160	10.7	8.49 8.61	84.0	73.7	0.80
12	$9.7 \cdot 10^3$	0			0.00	0.00	
		2	2.28	1.82	2.28	1.82	0.80
		4	2.26	1.84	5.54	3.66	0.82
		9	5.66	4.79	11.2	8.5	0.85
		17	9.0	8.3	20.2	16.7	0.92
		36	21.2	19.1	41.4	35.8	0.90
		58	24.2	21.7	65.6	57.5	0.89
		77	20.5	17.4	86.0	75.0	0.85
		94	17.8	14.8	104	90	0.83

1) Vgl. S. 455. 2) Wegen der beiden in Versuch Nr. 11, Spalte 5, angegebenen Werte vgl. S. 457.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Ver- such Nr.	Mittlere Strahlungs- intensität in Erg. sec ⁻¹	Be- lichtungs- zeit in Min.	10 ¹⁷ Quanten eingestr. ($\int Q$)	10 ¹⁷ Cl-Ionen gefunden ($\int N$)	10 ¹⁷ Quanten seit Beginn (Q)	10 ¹⁷ Cl-Ionen seit Beginn (N)	Quanten- ausbeute $\frac{\int N}{\int Q}$
13	$3.7 \cdot 10^3$	0			0.00	0.00	
		8	3.33	2.66	3.30	2.66	0.80
		14	2.88	2.46	6.2	5.1	0.85
			6.18	5.61			0.91
		29	7.50	6.61	12.4	10.7	0.88
		47	8.50	7.21	19.9	17.3	0.85
		67	8.8	7.32	28.4	24.5	0.84
		88	9.0	7.50	37.2	31.8	0.83
		110	11.7	9.3	46.2	39.3	0.79
		139	8.2	6.37	57.9	48.6	0.78
		159			66.1	55.0	
14	$14.3 \cdot 10^3$	0			0.00	0.00	
		10	15.6	14.2	15.6	14.2	0.91
		20	15.6	14.8	31.2	29.0	0.95
		30	16.1	15.0	47.3	44.0	0.93
		40	16.1	13.4	63.4	57.4	0.83
		50	16.1	14.0	80.0	71.4	0.86
		60	16.1	12.2	96.0	83.6	0.74
		71	17.7	14.3	113	98	0.83
		81	15.6	11.6	128	110	0.74

Nitrit, ist demnach damit zu erklären, dass unter Wasser teilweise Rückreaktion von Chlor und Silber eintritt. Schon in der geringen angewandten Konzentration von etwa $0.5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter verhindert Nitrit diese Rückreaktion weitgehend.

2. Messungen nach Methode II.

Die Tabellen 3 und 4 enthalten die Ergebnisse der Versuche, bei denen die Bildung der Chlorionen mit Hilfe der Methode II verfolgt wurde. Stets wurde als Chloracceptor $1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ mol. Nitritlösung

Tabelle 4. Quantenausbeute, gemessen an Silberchloridpräparaten B¹⁾ unter Nitritlösung ($\lambda = 365 \text{ m}\mu$).

Ver- such Nr.	Mittlere Strahlungs- intensität in $\text{Erg} \cdot \text{sec}^{-1}$	Be- lichtungs- zeit in Min.	10^{17} Quanten eingestr. (ΔQ)	10^{17} Cl-Ionen gefunden (ΔN)	10^{17} Quanten seit Beginn (Q)	10^{17} Cl-Ionen seit Beginn (N)	Quanten ausbeute $\frac{\Delta N}{\Delta Q}$
15	$9.8 \cdot 10^3$	0			0.00	0.00	
			14.2	11.9			0.84
		12			14.2	11.9	
			23.1	21.7			0.94
		32			37.3	33.6	
			22.2	20.6			0.93
		52			59.5	54.2	
			22.6	21.0			0.93
		73			82.1	75.0	
			21.5	19.7			0.92
		93			105	95	
16	$11.9 \cdot 10^3$		21.6	19.4			0.90
		113			125	114	
			21.2	18.5			0.87
		133			146	133	
			21.4	18.8			0.88
		153			167	152	
			21.6	20.2			0.93
		173			189	172	
		0			0.00	0.00	
			21.0	16.1			0.77
17	$12.6 \cdot 10^3$	15			21.0	16.1	
			19.9	18.0			0.91
		30			40.9	34.1	
			19.9	17.3			0.87
		45			60.8	51.4	
			13.2	12.3			0.93
		55			74.0	63.7	
		0			0.00	0.00	
			14.5	12.6			0.87
		10			14.5	12.6	
18	$12.6 \cdot 10^3$		14.6	13.6			0.93
		20			29.1	26.1	
			25.6	23.0			0.90
		38			54.7	49.1	
			20.8	18.2			0.88
		53			75.5	67.3	
			21.3	17.2			0.81
		68			97	84	
			21.3	18.2			0.85
		83			118	103	
			21.6	17.6			0.82
19	$12.6 \cdot 10^3$	98			140	120	
			21.6	18.0			0.84

¹⁾ Vgl. S. 455.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Ver- such Nr.	Mittlere Strahlungs- intensität in $\text{Erg} \cdot \text{sec}^{-1}$	Be- lichtungs- zeit in Min.	10^{17} Quanten eingestr. (ΔQ)	10^{17} Cl-Ionen gefunden (ΔN)	10^{17} Quanten seit Beginn (Q)	10^{17} Cl-Ionen seit Beginn (N)	Quanten ausbeute $\frac{\Delta N}{\Delta Q}$
17	$12.6 \cdot 10^3$	113			161	138	
		128	21.6	18.0	183	156	0.84
		143	20.6	16.0	204	172	0.78
		158	20.0	16.0	224	188	0.80
		173	20.0	15.6	244	204	0.78
		188	20.4	15.7	264	220	0.77
		203	20.4	15.5	284	235	0.76
18	$9.05 \cdot 10^3$	0			0.00	0.00	
		12	11.9	10.8	11.9	10.8	0.92
		22	10.1	10.0	22.0	20.8	0.99
		32	10.1	9.7	32.1	30.5	0.96
		42	10.0	9.8	42.1	40.2	0.98
		52	10.3	10.2	52.4	50.4	0.99

zugesetzt. In Spalte 2 der Tabellen ist jeweils die mittlere Intensität der Einstrahlung angegeben, in Spalte 3 die Belichtungszeit von Beginn der Belichtung an gerechnet. Spalte 4 enthält die Zahl der Quanten ΔQ , die in den aus den Angaben der Spalte 3 ersichtlichen Zeitabschnitten eingestrahlt wurden, Spalte 5 die Zahl der in diesen Zeitabschnitten gebildeten Chlorionen ΔN . Der Quotient $\frac{\Delta N}{\Delta Q}$ (Spalte 8) stellt für jeden Zeitabschnitt die Quantenausbeute dar. Unter Q und N sind schliesslich noch die Zahlen der zu den Zeiten der Spalte 3 insgesamt eingestrahnten Quanten und gebildeten Chlorionen angeführt. Sie ergeben sich durch Addition der ΔQ und ΔN .

In Fig. 3 sind die Ergebnisse je eines Versuchs mit einem Präparat der Sorte A bzw. B graphisch dargestellt. Man erkennt, dass die Chlorabspaltung in guter Näherung proportional der Einstrahlung verläuft. Sieht man zunächst von den kleinsten gemessenen Belich-

tungszeiten ab, so lässt sich genauer sagen, dass die Quantenausbeuten, die mit Werten beginnen, die innerhalb der Versuchsfehler gleich Eins sind, mit wachsender Belichtungszeit langsam absinken¹⁾. Die Regelmässigkeit des Abfalls und die Tatsache, dass er bei manchen Versuchen zu gross ist, um auf Messfehler zurückgeführt werden zu können, beweisen, dass er reell ist. Bei den Präparaten A scheinen die Quantenausbeuten schneller zu sinken als bei den Präparaten B, wo sich ein Abfall nur bei dem am weitesten durchgeführten Versuch Nr. 17 zeigt. Der Unterschied liegt jedoch an der Grenze der Versuchsgenauigkeit. Es möge die Feststellung genügen, dass bei nicht

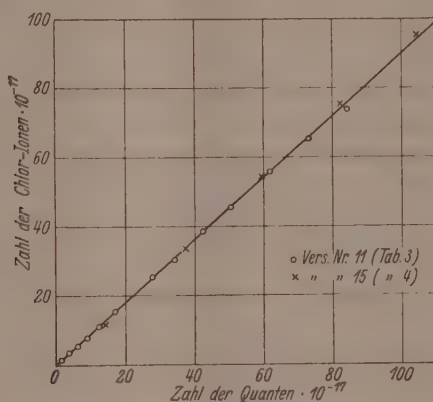


Fig. 3. Verlauf der Photolyse von Silberchlorid unter Nitritlösung.

zu starker Zersetzung die Quantenausbeuten bei allen untersuchten Präparaten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen und bleibe dahingestellt, ob bei stärkerer Zersetzung die Darstellungsmethode einen Einfluss auf das Verhalten der Präparate bei der Photolyse hat. Beim Silberbromid hat E. MUTTER einen solchen Einfluss festgestellt.

Es fällt auf, dass bei den geringsten Belichtungszeiten, wo man auf Grund der besprochenen Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Belichtungszeit die höchsten Werte erwarten sollte, wieder kleinere Werte auftreten. Es liegt nahe, dies darauf zurückzuführen, dass die Chlorabspaltung sich nicht sofort durch eine Potentialände-

¹⁾ Der Massstab der Fig. 3 ist zu klein, um diesen aus Tabelle 4 ersichtlichen Abfall in der Neigung der Linie erkennen zu lassen.

rung bemerkbar macht. Die Diffusion der im Verlauf der Sekundärreaktion gebildeten Chlorionen in die Lösung wird vermutlich eine endliche Zeit erfordern, so dass zu erwarten ist, dass die Chlorabspaltung sich nicht sofort durch eine Potentialänderung bemerkbar macht. Hierdurch kann ein allmähliches Einsetzen der Chlorabspaltung vorgetauscht werden. Im selben Sinne kann eine langsame Einstellung der Elektrode wirken. In der Tat scheint nach Abbrechen einer kurzen Belichtung ein Gang im Potential aufzutreten, dessen Unterschied gegen den normalen Gang vor der Belichtung jedoch zu gering ist, um mit einiger Genauigkeit gemessen werden zu können. Um Quantenausbeuten für diese schwachen Belichtungen messen zu können, müsste daher eine noch bessere Konstanz des Potentials erreicht werden. Die Methode versagt also bei sehr kleinen Einstrahlungen¹⁾. Bei grösseren Einstrahlungen verursacht der verzögerte Einsatz des Potentials keinen merklichen Fehler mehr. Das Ergebnis, dass die Quantenausbeuten innerhalb der Versuchsfehler den Wert Eins erreichen, zeigt, dass in den Silberchloridniederschlägen bei $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ eine etwaige photolytisch nicht wirksame Absorption, wie sie WEIGERT und SCHÖLLER²⁾ annahmen, nur geringen Anteil an der Gesamtabsorption haben könnte, und steht im Einklang mit den Ergebnissen von J. EGGERT und W. NODDACK³⁾, die an einer Silberchloridemulsion bei $365 \text{ m}\mu$ eine Quantenausbeute von der Grössenordnung Eins erhielten.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. FAJANS, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein ständiges förderndes Interesse meinen ergebensten Dank aussprechen. Herrn Priv.-Doz. Dr. E. LANGE bin ich für manchen wertvollen Rat zu Dank verpflichtet.

¹⁾ Vgl. jedoch die folgende Arbeit.

²⁾ WEIGERT und SCHÖLLER, loc. cit.

³⁾ J. EGGERT und W. NODDACK, loc. cit.

Zur Photolyse des Silberchlorids.

Von

P. Feldmann und A. Stern.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 4. 31.)

Die Quantenausbeuten bei Belichtung von Silberchlorid unter Nitritlösung mit 365 m μ sind bis zu den kleinsten Zersetzungen herab Eins. — Die zu kleinen Werte, welche mit Hilfe der potentiometrischen Methode sofort nach Abbrechen einer kurzdauernden Belichtung erhalten werden (vgl. vorstehende Arbeit von P. FELDMANN), sind darauf zurückzuführen, dass die Einstellung des Potentials nicht momentan erfolgt. — Durch die im sichtbaren Gebiet liegende Absorption, welche durch Silberkeime bedingt wird, die durch Vorbelichtung der Silberchloridniederschläge mit 365 m μ entstanden sind, wird keine die Versuchsfehler übersteigende Bildung von Chlor verursacht, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von J. EGGERT und W. NODDACK steht. — Bei Belichtung unter Wasser ist infolge Rückreaktion die Quantenausbeute nur etwa 0.5. Ein Auftreten von $HClO$ liess sich dabei nicht nachweisen. Ohne Nitritzusatz wird ein anomaler Potentialverlauf beschrieben und zu deuten versucht.

1. Quantenausbeuten bei schwacher Belichtung.

Messungen des einen von uns¹⁾ haben ergeben, dass die Abspaltung des Chlors bei Belichtung von Silberchlorid mit $\lambda = 365$ m μ der absorbierten Energie angenähert proportional verläuft und dass die Quantenausbeute Werte erreicht, welche innerhalb der Versuchsfehler Eins sind, später jedoch langsam abfallen. Dieses Ergebnis gilt nur dann, wenn durch Zusatz eines Chloracceptors (Natriumnitrit) komplizierende Sekundärreaktionen verhindert werden. Bei den kleinsten beobachtbaren Zersetzungen trat jedoch insofern eine Anomalie auf, als die Quantenausbeute bei Beginn der Belichtung den Wert 1 zu unterschreiten schien. Es war wichtig, gerade dieses Anfangsstadium der Belichtung genauer zu untersuchen. Wenn das Anwachsen der Quantenausbeuten zu Beginn der Photolyse reell war, so bedeutete das, dass die photochemisch wirksame Absorption im Verlauf der Photolyse grösser wird, also zum Teil von den Silberkeimen herrührt, die bei der Photolyse gebildet werden. Das würde der Auffassung entsprechen, die F. WEIGERT vertritt, die aber be-

¹⁾ Vgl. die vorstehende Arbeit.

sonders von J. EGGERT und W. NODDACK bestritten wird¹⁾. Nun war die Chlorabspaltung mit Hilfe der Potentialänderung verfolgt worden, die eine Silberelektrode zeigt, welche in die belichtete Suspension von Silberchlorid in Wasser eintauchte. (Näheres über die Methode ist in vorstehender Arbeit enthalten.) Es war damals nicht möglich gewesen sicher zu entscheiden, ob die Abweichung von der Linearität, welche bei kleinen Zersetzungen beobachtet wurde, nicht etwa durch verzögerte Einstellung des Potentials vorgetäuscht war. Hierzu war es nämlich notwendig Versuche anzustellen, bei denen die Belichtung nach kurzer Zeit unterbrochen wurde, um zu sehen, ob nach Verdunklung das Potential sich noch ändert, gegebenenfalls war es nötig die Einstellung konstanten Potentials abzuwarten. Bei den schwachen Belichtungen, um die es sich handelt, beträgt nun die gesamte Potentialänderung nur 1 bis 2 Millivolt. Wenn die Versuche Aussicht auf Erfolg haben sollten, war es daher für diesen Zweck nötig, eine noch bessere Konstanz des Potentials zu erreichen, als dies für die Zwecke der in I angegebenen Versuche der Fall war, da ein nennenswerter Gang des Potentials im Dunkeln einen grossen Fehler verursachen musste. Zahlreiche Versuche zeigten, dass die Potentialkonstanz für verschiedene Elektroden verschieden gut war. Vorbehandlung wie Anätzen, Versilbern und dergleichen verbesserte die Konstanz der Elektroden nicht. Dagegen gelang es bei Prüfung verschiedener in die gleiche Lösung eintauchender Elektroden, die wir einfach durch Einkitten von Silberdraht in Glasröhren herstellten, in etwa 50 % der Fälle solche Elektroden zu finden, die ausgezeichnete Konstanz zeigten. Wir können nicht angeben, wodurch sich die konstanten Elektroden von anderen, ebenso hergestellten, aber inkonstanten unterscheiden. Es genügte jedoch, dass sich stets Elektroden von guter Konstanz finden liessen.

In Fig. 1 ist der Potentialverlauf während einer Messung dargestellt. Man erkennt, dass nach Abbrechen der Belichtung (E) das Potential noch etwa 10 Minuten lang weiter fällt. Setzt man den gesamten Potentialabfall von Konstanz zu Konstanz in Rechnung, so erhält man eine Quantenausbeute von 0.99. Würde man die Belichtung in Punkt E nicht unterbrechen und das bei E auftretende Potential der Rechnung zugrunde legen, so würde man eine Quantenausbeute von nur 0.68 finden. Durch die Trägheit der Potential-

¹⁾ Wegen der Literaturangaben vgl. die vorstehende Arbeit von P. FELDMANN, Z. physikal. Ch. 12, 499, 1931. Weiter als I zitiert.

einstellung wird also zu Beginn der Belichtung eine Unterschreitung des Quantenäquivalents vorgetäuscht. Später tritt dies deshalb nicht mehr in Erscheinung, weil sich bald ein stationärer Zustand einstellt, in dem das Potential dem richtigen Wert stets um den gleichen kleinen

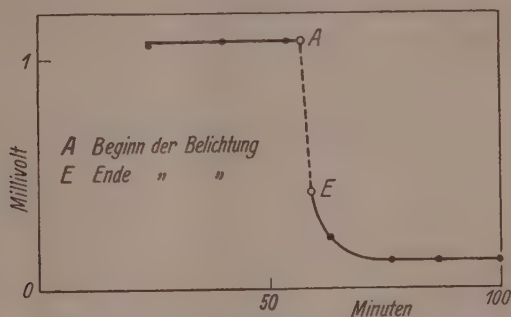


Fig. 1. Trägheit der Potentialeinstellung bei Belichtung von $AgCl$ unter Nitritlösung.

Betrag nachhinkt. In Tabelle 1 sind die Versuche zusammengestellt, bei denen der Potentialabfall entsprechend Fig. 1 gemessen, bei denen also die Belichtung unterbrochen und Konstanz des Potentials abgewartet wurde.

Tabelle 1. Quantenausbeuten an Silberchlorid unter Nitritlösung ($\lambda = 365 \text{ m}\mu$).

10^{17} Quanten eingestrahlt	10^{17} Cl-Ionen gefunden	Quanten- ausbeuten
1.71	1.70	0.99
2.52	2.63	1.05
2.38	2.12	0.89
2.24	2.15	0.96
4.46	4.61	1.03
3.39	3.52	1.04

Mittel: 0.99

Die Quantenausbeuten sind innerhalb der Versuchsfehler 1. Die früher (vgl. I) bei schwacher Belichtung beobachtete Abweichung vom Äquivalenzgesetz ist damit als durch Trägheit der Potentialeinstellung vorgetäuscht aufgeklärt. Für ein Anwachsen der wirklichen Absorption während der Belichtung sind also keinerlei Anhaltspunkte vorhanden.

2. Die photochemische Wirksamkeit der bei Vorbelichtung neu entstehenden Absorption.

Durch unsere bisherigen Messungen ist sichergestellt, dass die gesamte Absorption in reinem Silberchlorid für $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ mit der Quantenausbeute 1 wirksam ist. Während der Belichtung überlagert sich nun der ursprünglich vorhandenen Absorption eine neue, die durch Bildung von Silberkeimen im Silberchlorid bedingt ist. Um zu prüfen, ob auch diese neue Absorption photochemisch wirksam ist, wurde mit $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ vorbelichtetes Silberchlorid mit Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich belichtet. Vom unbelichteten Silberchlorid wird sichtbares Licht nur sehr schwach absorbiert. Die Absorption des vorbelichteten Silberchlorids im Sichtbaren ist also fast ausschliesslich der durch Belichtung neu entstehenden Absorption zuzuschreiben. Zur Nachbelichtung mit Wellenlängen des sichtbaren Spektralgebietes wurde das Ultraviolett der Quarzlampe mittels eines Äsculinfilters ausgeschaltet. Von starken Quecksilberlinien werden dann noch die bei 405, 436, 546 und 579 $\text{m}\mu$ durchgelassen. Die Messung wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei den früheren Versuchen mit $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ (vgl. I). Nitrit wurde stets zugesetzt. Auch bei nicht vorbelichtetem Silberchlorid traten bei Belichtung hinter dem Äsculinfilter kleine Potentialgänge von schwankender Grösse auf, die einer Abspaltung von maximal $5 \cdot 10^{15}$ Chloratomen pro Minute entsprachen. Vorbelichtung mit $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ verstärkte bei der Nachbelichtung diese Potentialgänge nicht merklich. Die Schwankungen der Potentialgänge, die bei diesen Versuchen auftraten, sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei schwacher Absorption die Silberelektroden der Belichtung ausgesetzt sind und ferner darauf, dass die Stärke der Absorption im Silberchlorid stark von Zufälligkeiten wie Rührgeschwindigkeit abhängen wird. Für Präparate, die bei der Nachbelichtung vollständig absorbierten (Vorbelichtung grösser als $5 \cdot 10^{18}$ Quanten) kann eine obere Grenze für die Wirksamkeit der neu entstandenen Absorption abgeschätzt werden. Die gesamte vom Äsculinfilter durchgelassene Intensität betrug $2.0 \cdot 10^4 \text{ Erg/sec}^{-1}$. Den bolometrischen Messungen von A. PFLÜGER¹⁾ ist zu entnehmen, dass die schwächste der durchgelassenen Linien nämlich die bei 405 $\text{m}\mu$ etwa ein Sechstel der Gesamtintensität also etwa $0.3 \cdot 10^4 \text{ Erg/sec}^{-1}$ hat, was einer Einstrahlung von $3.5 \cdot 10^{17}$ Quanten pro Minute entspricht.

1) A. PFLÜGER, Physikal. Z. 5, 414. 1904.

Selbst wenn man den gesamten Potentialgang, der bei der Nachbelichtung auftritt, einer photochemischen Wirksamkeit der neu entstandenen Absorption zuschreibt, also den Gang, der auch ohne Vorbelichtung auftritt mitrechnen, so ergibt sich als obere Grenze für die Quantenausbeute im vorbelichteten Silberchlorid bei $405\text{ m}\mu$ der Wert 0.014. Für die übrigen vom Äsculinfilter durchgelassenen Quecksilberlinien wird wegen ihrer grösseren Intensität dieser Wert noch niedriger.

Die durch Vorbelichtung mit $365\text{ m}\mu$ im Sichtbaren neu auftretende Absorption ist demnach, wenn überhaupt, nur sehr wenig photochemisch wirksam. Dies könnte überraschen angesichts der Tatsache, dass es möglich ist Silberhalogenide durch Vorbelichtung spektral zu sensibilisieren, wie zuerst E. BECQUEREL beobachtete¹⁾. Doch fanden J. EGGERT und W. NODDACK²⁾, dass die Quantenausbeute an der vorbelichteten Valentaemulsion, einer Chlorsilbergelatineemulsion mit überschüssigen organischen Silbersalzen, die den Effekt der Sensibilisierung durch Vorbelichtung verhältnismässig stark zeigt, im Grün unter 1% liegt. An einer Emulsion von reinem Silberchlorid in Gelatine war der Effekt noch schwächer. Unsere Ergebnisse befinden sich mit diesen Beobachtungen durchaus in Übereinstimmung. Auch bei $365\text{ m}\mu$ dürfte die Absorption im Silberchlorid durch Belichtung erhöht werden. Die sich überlagernde neue Absorption wird aber bei dieser Wellenlänge ebensowenig photolytisch wirksam sein wie im Sichtbaren. Die bei $365\text{ m}\mu$ gemessene Quantenausbeute 1 gilt daher ausschliesslich für die Absorption im unzersetzten Silberchlorid. In der Unwirksamkeit der bei Belichtung neu auftretenden Absorption ist der Grund dafür zu sehen, dass die Quantenausbeuten mit wachsender Zersetzung fallen.

H. KIESER³⁾ glaubt aus seinen Messungen am bindemittelfreien Silberbromid bei $436\text{ m}\mu$ schliessen zu können, dass die bei Belichtung neu entstehende Absorption zur Photolyse stark beiträgt. KIESER führt eine Verteilung der Gesamtaborption auf photolytisch gebildetes Silber und unzersetztes Silberbromid durch, die auf dem Ansatz beruht, dass sowohl die Reflexion an der Silberbromidoberfläche als der dem unzersetzten Silberbromid zukommende Anteil der Gesamtaborption dem vom Silber nicht bedeckten Teil der Silberbromid-

1) Vgl. EDER, Handbuch der Photogr., 3. Aufl., Bd. 2, 1, bearbeitet von LÜPPO-CRAMER, S. 315ff. 1927. 2) J. EGGERT und W. NODDACK, Z. Physik 31, 922. 1925.

3) H. KIESER, Z. wiss. Phot. 26, 1. 1928.

oberfläche proportional sei. Setzt KIESER nun nur die vom unzeretzten Silberbromid nach seiner Berechnung absorbierte Energie in Rechnung, so ergibt sich eine erhebliche Überschreitung des Quantenäquivalents, woraus geschlossen wird, dass eine Energieübertragung vom Silber auf Silberbromid stattfindet. Die Berechtigung des von KIESER gemachten Ansatzes ist jedoch mehr als zweifelhaft, da er die Kompliziertheit des Vorganges der diffusen Reflexion unberücksichtigt lässt. Wir glauben daher nicht, dass die Versuche KIESERS eine hohe photolytische Wirksamkeit der neu entstehenden Absorption beweisen. Die noch weiter gehende Annahme F. WEIGERTS und W. SCHÖLLERS¹⁾, wonach die Lichtempfindlichkeit des Silberchlorids ganz oder wenigstens in der Hauptsache der sensibilisierenden Wirkung von Silberkeimen zuzuschreiben wäre, lässt sich mit den Ergebnissen der Arbeiten von EGGERT und NODDACK, KIESER, MUTTER, HILSCH und POHL²⁾, sowie mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht vereinbaren³⁾. Wohl am unmittelbarsten zeigen die Messungen von HILSCH und POHL, dass die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide der diesen Körpern charakteristischen Absorption zuzuschreiben ist.

3. Photolyse bei Abwesenheit von Nitrit.

a) Anomaler Potentialverlauf.

Als wir versuchten, die Abspaltung von Chlor aus Silberchlorid ohne Zusatz von Nitrit, im übrigen aber unter den gleichen Bedingungen wie früher, mit Hilfe von Potentialmessungen zu verfolgen, zeigte sich ein eigenartiger Effekt. Ist Nitrit zugegen, so sinkt das Potential bei Belichtung entsprechend einer der eingestrahnten Energie proportionalen Chlorabspaltung und wird bei Verdunkeln rasch wieder konstant. Ganz anders ist das Verhalten, wenn Nitrit fehlt und die Intensität der Einstrahlung gross ist. Der Potentialverlauf entspricht dann der Kurve in Fig. 2a. Das Potential ändert sich ganz unregelmässig, es kommt sogar gelegentliches Steigen des Potentials vor, so als ob manchmal die Chlorionen nicht entstehen sondern verschwinden würden. Nach Abbrechen der Belichtung beobachtet man noch stundenlang raschen Potentialabfall. Der Effekt ist von der Inten-

1) F. WEIGERT und W. SCHÖLLER, Ber. Berl. Akad. 1921, 641. Vgl. ferner den Beitrag F. WEIGERTS in EDERS Handbuch II, 1, S. 247, 1927. 2) EGGERT und NODDACK, KIESER, MUTTER, HILSCH und POHL, loc. cit. vgl. I. 3) Vgl. die Nachprüfung und Kritik der experimentellen Befunde von WEIGERT und SCHÖLLER durch EGGERT und NODDACK (Z. Physik 31, 942, 1925).

sität der Einstrahlung stark abhängig. Fig. 2 *b* zeigt den Potentialverlauf bei Belichtung mit kleiner Intensität. Er ist wieder ebenso einfach wie bei Gegenwart von Nitrit.

Es wurde zunächst untersucht, ob das Silberchlorid nach Verdunkeln noch Chlor abgibt. Hierzu wurden 50 cm³ der Lösung kurz nach der Belichtung vom Silberchlorid abpipettiert (Teil A). Der Rest der Lösung (Teil B) blieb mit dem Silberchlorid in Berührung, bis Konstanz des Potentials eingetreten war. In beiden Teilen der Lösung wurden dann die Chlorionen potentiometrisch mit $\frac{1}{1000}$ norm.

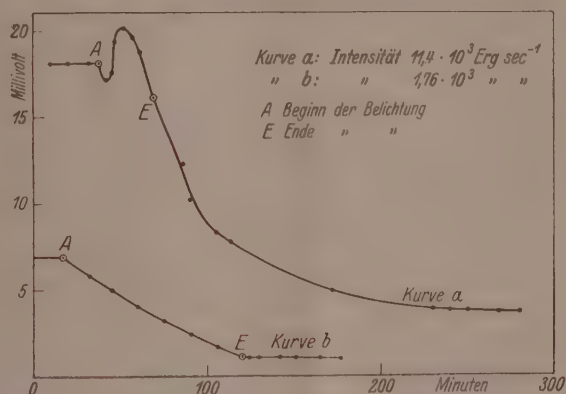


Fig. 2. Potentialverlauf bei Belichtung von AgCl unter Wasser.

Silbernitrat titriert. Nimmt man an, dass der nach Ende der Belichtung auftretende Potentialabfall (Fig. 2 *a*) von einer Abgabe von Chlor aus dem Niederschlag herrührt, so kann man errechnen, wie gross die Differenz zwischen dem Silbernitratverbrauch von je 50 cm³ der Lösungsteile A und B sein müsste. Diese Differenzen sind für zwei Versuche in Tabelle 2 Spalte 4 angegeben. Der Silbernitratverbrauch erweist sich jedoch für Teil A und B gleich gross (vgl. Tabelle 2 Spalte 1 und 2).

Tabelle 2.

Verbrauch an $\frac{1}{1000}$ norm. Silbernitrat von je 50 cm ³ Lösung		Differenz B—A	
Teil A	Teil B	gef.	ber.
0.20 cm ³	0.18 cm ³	— 0.02 cm ³	0.64 cm ³
1.29 "	1.23 "	— 0.01 "	0.85 "

Der Potentialabfall nach Verdunkeln beruht also nicht darauf, dass der Niederschlag noch Chlor abgibt. Es wäre denkbar, dass nach Verdunkeln Chlorionen zwar nicht aus dem Niederschlag, aber aus einem instabilen Zwischenprodukt in der Lösung gebildet werden. Dieses Zwischenprodukt müsste jedoch oxydierende Wirkung haben, denn es kommen ausser $HClO$ und $HClO_2$ nur noch Oxyde des Chlors oder Chlormoleküle in Frage. Oxydierende Substanzen haben sich jedoch nicht nachweisen lassen. Die Jodstärkereaktion fällt negativ aus. Auch hat Zusatz von Nitrit nach der Belichtung keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Potentialabfalls.

Um zu prüfen, ob nicht etwa Belichtung der Elektroden den komplizierten Potentialverlauf verursache¹⁾, wurden Versuche angestellt, bei denen die Silberelektrode durch ein Silberblech abgeschirmt war. Dies änderte jedoch nichts an den beschriebenen Erscheinungen. Auch eine Elektrode, die erst nach Ende der Belichtung in die Lösung getaucht wird, zeigt Fallen des Potentials an.

Eine Annahme, die unsere Beobachtungen erklären kann ist die einer Löslichkeitserhöhung des Silberchlorids im Licht. Diese Annahme scheint zunächst wenig wahrscheinlich zu sein. Sie lässt sich aber mit bekannten und viel untersuchten Erscheinungen in Zusammenhang bringen, nämlich mit den sogenannten Zerstäubungserscheinungen des Halogensilbers²⁾. Vor allem Silberjodid zeigt bei Belichtung eine Erhöhung des Dispersitätsgrades. Mit erhöhtem Dispersitätsgrade nimmt aber die Löslichkeit zu. Der in Fig. 2 dargestellte Potentialverlauf könnte so erklärt werden, dass dem Potentialabfall, welcher der Bildung von Chlorionen bei Belichtung entspricht, ein Potentialanstieg überlagert ist, welcher durch eine Erhöhung der Löslichkeit des Silberchlorids und damit der Silberionenkonzentration im Licht verursacht ist³⁾. Der Potentialabfall nach Verdunkelung würde dann dem Zurückgehen der Löslichkeit auf den normalen Wert entsprechen. In der ausgedehnten Literatur über die „Zerstäubungserscheinungen“⁴⁾ finden sich Angaben, wonach halogenabsorbierende

¹⁾ Dieser Verdacht wurde deshalb nahe gelegt, weil bei Versuchen, wo das Gefäss sehr wenig $AgCl$ enthielt und die Elektroden daher sehr stark dem Licht ausgesetzt waren, unregelmässige Potentialschwankungen auftraten.

²⁾ Siehe EDERS Handbuch II, 1, bearbeitet von LÜPPO-CRAMER, an zahlreichen Stellen, S. 82, 211, 284.

³⁾ Eine Prüfung dieser Hypothese durch Leitfähigkeitsmessungen ist im Gange.

⁴⁾ Vgl. besonders SCHULTZ SELLACK, Pogg. Ann. 143, 442. 1879; ferner die in EDERS Handbuch besprochenen Arbeiten von LÜPPO-CRAMER, H. SCHOLL, H. NORDENSON u. a.

Substanzen diesen entgegenwirken. Hiermit würde übereinstimmen, dass die beschriebenen Unregelmässigkeiten im Potentialverlauf in Gegenwart von Nitrit nicht beobachtet wurden.

b) Quantenausbeuten an Silberchlorid unter Wasser.

Wenn Nitrit nicht zugegen ist, so ist es bei grosser Strahlungsintensität wegen Auftretens des im vorigen Abschnitt beschriebenen Effekts nicht möglich, die Photolyse des Silberchlorids durch Potentialbeobachtung während der Belichtung zu verfolgen. Bei kleinen Inten-

Tabelle 3.

Quantenausbeuten an Silberchlorid unter Wasser ($\lambda = 365 m\mu$).

Ver- such Nr.	Mittlere Intensität Erg · sec ⁻¹	Be- lichtungs- zeit in Minuten	10 ¹⁷ Quanten eingestr. ($\sum Q$)	10 ¹⁷ Cl-Ionen gef. ($\sum N$)	10 ¹⁷ Quanten seit Be- ginn (Q)	10 ¹⁷ Cl-Ionen seit Be- ginn (N)	Quanten- ausbeute $\frac{\sum N}{\sum Q}$
1	$1.76 \cdot 10^3$	0			0.00	0.00	
		18	3.50	1.86			0.53
			2.51	1.60	3.50	1.86	0.61
		29	2.86	1.74	6.0	3.5	0.61
		43	2.82	1.37	8.9	5.2	0.49
		58	2.98	1.38	11.7	6.6	0.46
		74	2.80	1.19	14.7	8.0	0.43
		88	2.60	1.10	17.5	8.0	0.42
		103			20.1	10.2	
2	$1.97 \cdot 10^3$	0			0.00	0.00	
		10	2.26	1.43			0.63
			2.20	1.14	2.26	1.43	0.52
		23	2.53	1.52	4.5	2.5	0.61
		34	3.90	2.16	7.0	4.0	0.56
		52	3.90	1.91	10.9	6.2	0.49
		69	3.90	1.30	14.8	8.1	0.45
		82	3.48	1.87	17.7	9.4	0.54
		97			21.2	11.3	

Hier bedeuten $\sum Q$ bzw. $\sum N$ die Zahlen der in den aus Spalte 3 ersichtlichen Zeitabschnitten eingestrahnten Quanten bzw. gefundenen Chlorionen. Q und N die seit Beginn der Belichtung eingestrahnten Quanten bzw. gefundenen Chlorionen.

sitäten stört jedoch, wie schon erwähnt, dieser Effekt nicht, so dass dann die Potentialänderung der Chlorabspaltung entspricht. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse von Messungen, die an Silberchlorid unter Wasser bei kleiner Intensität ausgeführt wurden¹⁾. Fig. 3 gibt eine graphische Darstellung des Verlaufs der Photolyse. Die Chlorabspaltung verläuft in erster Näherung proportional der Einstrahlung, wie das auch in Gegenwart von Nitrit der Fall ist. Die Quantenausbeuten betragen aber, wenn Nitrit fehlt, im Mittel nur etwa 0.5. Dieser Wert stimmt gut mit den Resultaten der in vorstehender Arbeit angeführten Messungen überein, wo nach einer etwas anderen Methode die Quantenausbeute 0.46 gefunden wurde. Dort wurde schon angegeben, dass dieses Ergebnis damit zu erklären ist, dass in Abwesenheit des Chlor-

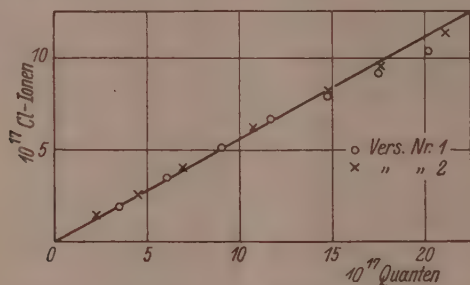


Fig. 3. Photolyse von AgCl unter Wasser.

acceptors Natriumnitrit teilweise Rückreaktion von Chlor mit Silber eintritt. Eine andere Deutung, wonach ein Teil des Chlors als HClO dem Nachweis entgehen sollte²⁾, hat sich nicht bestätigt. Unterchlorige Säure liess sich nicht nachweisen, wie für Belichtung mit grosser Intensität schon in Abschnitt I angeführt wurde. Auch bei kleiner Intensität liess sich mit der Jodstärkereaktion HClO nicht nachweisen. Ebenso wenig trat hier auf Zusatz von Nitrit am Ende der Belichtung eine Potentialänderung auf, wie sie bei Vorhandensein unterchloriger Säure durch die bei der Reduktion entstehenden Chlorionen verursacht werden müsste. Es wäre möglich, dass HClO zwar intermediär entsteht aber rasch wieder zerfällt, unter Bildung von HCl und O_2 . Daher wurde die Beständigkeit von HClO in Gegenwart von AgCl untersucht, indem Lösungen von 10^{-4} mol. HClO

¹⁾ Näheres über die Versuchsmethode vgl. I, Methode II.

²⁾ P. FELDMANN, Naturw. 16, 530. 1928.

mit $AgCl$ geschüttelt und jodometrisch titriert wurden. Nach $6\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln hatte die $HClO$ -Konzentration um 14 % abgenommen. Stärker, nämlich 35 %, war die Konzentrationsabnahme bei Schütteln mit geschwärztem Silberchlorid, was vermutlich darauf beruht, dass die unterchlorige Säure mit dem Belichtungssilber reagiert. Aus den Versuchen (S. 474), welche ergaben, dass bei Zusatz von Nitrit nach der Belichtung eine Potentialänderung nicht auftritt, folgt, dass die $HClO$ -Konzentration kleiner als 10^{-6} Mol/Liter war, da eine Änderung der Cl^- -Konzentration von dieser Grössenordnung noch sicher hätte beobachtet werden müssen. Der Zerfall von $HClO$ in Gegenwart von $AgCl$ geht zu langsam, als dass er das Fehlen selbst von Spuren $HClO$ erklären könnte. Eine eventuelle vorübergehende Bildung von $HClO$ wäre mit diesen Beobachtungen nur dann verträglich, wenn diese an der Silberchloridoberfläche gleich wieder zerfällt. Unsere Beobachtungen stimmen überein mit den Ergebnissen E. MUTTERS¹⁾, der nachwies, dass bei der Photolyse von Silberbromid²⁾ unter Wasser nur HBr und O_2 gebildet wird.

Wir gestatten uns, Herrn Prof. Dr. K. FAJANS für vielfache Anregung und das dieser Arbeit stets entgegengebrachte liebenswürdige Interesse ergebenst zu danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spricht der eine von uns (P. FELDMANN) für das zur Durchführung dieser Arbeit gewährte Stipendium ergebenen Dank aus.

1) E. MUTTER, Z. wiss. Phot. **26**, 193. 1929. 2) Versuche an Silberbromid mit der in vorstehender und dieser Arbeit benutzten Methode sind im Gange.

München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. Physikal.-Chem. Abt.

Berichtigung zu der Arbeit Quantenmechanik der Adsorptionskatalyse.

Von

M. Born und V. Weisskopf¹⁾.

Wie uns Herr FROMHERZ, München, freundlich mitteilt, ist in der Schlussformel (17) unserer Arbeit ein Rechenfehler. Sie heisst richtig

$$\Gamma_B^A = 10^{18} \frac{P^l}{l!} e^{-P}$$

$$P = 180 a^2.$$

Die Tabelle S. 217 ist entsprechend zu ändern und lautet:

Γ	$l=10$	$l=15$	$l=20$	$l=25$	$l=30$
$a=0.4$	$3 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{16}$	$(6 \cdot 10^{16})$	$7 \cdot 10^{16}$
$a=0.6$	$3 \cdot 10^1$	$8 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{11}$
$a=0.8$	$1 \cdot 10^{-18}$	$6 \cdot 10^{-14}$	$7 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$a=1.0$	$7 \cdot 10^{-45}$	$4 \cdot 10^{-39}$	$4 \cdot 10^{-34}$	$1 \cdot 10^{-29}$	$1 \cdot 10^{-25}$

An dem Ergebnis der Arbeit wird nichts geändert.

¹⁾ Z. physik. Ch. (B) **12**, 206. 1931.

Autorenregister von Band 12.

- BEAVER und STIEGER, Der thermische Chlormonoxydzerfall 93.
- BLOCH, BRINGS und KUHN, Über das Problem der Überhitzbarkeit von Kristallkeimen 415.
- BODENSTEIN, Der Mechanismus der Oxydation von Acetaldehyd und von Kohlenwasserstoffen 151.
- BONHOEFFER und FARKAS, Über die Parawasserstoffumwandlung an Platin. Ein Zusammenhang zwischen Katalyse und Akkomodation 231.
- BORN und WEISSKOPF, Quantenmechanik der Adsorptionskatalyse 206, 478.
- BURSIAN und SOROKIN, Anwendung der Diffusionsgleichung auf die Theorie der Kettenreaktionen 247.
- BUTKOW, Über den Einfluss der Art der chemischen Bindung auf die Eigenschaften polarer Moleküle im Dampfzustande 369.
- DOHSE, Über die Temperaturabhängigkeit katalytisch beschleunigter Folgereaktionen 364.
- EKMAN, Strukturanalogien der binären Legierungen von Übergangselementen mit Zn, Cd und Al 57.
- EYRING und POLANYI, Über einfache Gasreaktionen 279.
- FELDMANN, Über die Quantenausbeute bei der Photolyse des Silberchlorids 449.
- und STERN, Zur Photolyse des Silberchlorids 467.
- HÄGG, Gesetzmäßigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente 33.
- Berichtigung zu der Arbeit „Kristallbau der Verbindungen Fe_2B “ 413.
- HALLA, MEHL und BOSCH, Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel—Selen. III. Das Raumgitter der Mischkristalle vom Typus des γ -Schwefels (Typus A nach Groth) 377.
- HALLA und TANDLER, Notiz über die Kollagenfaser 89.
- HARTECK und KOPSCH, Gasreaktionen mit atomarem Sauerstoff 327.
- HASSEL und NESHAJEN, Elektrische Momente organischer Moleküle. VI. „Orthoeffekt“ bei Derivaten des *p*-Dichlorbenzols, der symmetrischen Trichlor- und Tribrombenzole 79.
- HELLSTRÖM, Beziehungen zwischen Konstitution und Spektren der Porphyrine 353.
- HEROLD und WOLF, Optische Untersuchungen am System Aldehyd—Alkohol 165.
- — Bedeutung der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes für die Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen 194.
- HERTEL und SCHNEIDER, Vergleich der Kristallstrukturen einer Additions- und einer Substitutionsverbindung 109.
- — Polymerisation im Kristallgitter. Kristallstruktur von Trinitroresorcin und Trinitrophenol 139.
- HERZOG und JANCKE, Notiz über das Röntgendiagramm des Kollagens (Faserperiode) 228.
- KLEMM, Gitterenergie und Bindungszustand 1.
- KUHN und GORE, Überlagerung optischer Absorptionsbanden und ihre Erkennung durch die optische Aktivität 389.

LEY und BENDS, Die Absorption des Carbonylchromophors im kurzwelligen Ultraviolett 112.

PARIS, Über die Dipolmomente von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Halogenderivaten 312.

— Die Dipolmomente von Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid 323.

SCHREIBER und LINSTRÖM, Die Absorption des dampfförmigen Acetons im Schumanngebiet 387.

SCHUMACHER und SPRENGER, Der thermische Zerfall des Nitrylchlorids. Eine homogene Gasreaktion erster Ordnung 115.

— und STEIGER, Der Einfluss der Wellenlänge auf die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod 348.

SCHWAB und RUDOLPH, Hydrierungsaktivität, Grösse und Struktur von Nickeloberflächen. Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. V. 427.

TROST und HESS, Das Röntgendiagramm der Trinitrocellulose. Ein Beitrag zur Kenntnis des Stabilisierungsvorganges. (Röntgenographische Untersuchung an Cellulosederivaten. IX.) 268.

WEISSBERGER, Über die Natur der einfachen Bindungen. 8. Mitteilung über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen 408.

— und SANDERWALD, Über die elektrischen Momente der stereoisomeren Hydrobenzoline. 7. Mitteilung über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen 399.

Sachregister zu Band 6—12.

Jahreszahlen.

1929: Band 6. 1930: Band 7 bis 10. 1931: Band 11 und 12.

- Absorption des Carbonylchromophors im kurzwelligen Ultraviolett. *Ley, H.* und *Arends, B.* **12**, 132.
- des dampfförmigen Acetons im *Schumann*-Gebiet. *Scheibe, G.* und *Linström, C. F.* **12**, 387.
- Absorptionsbanden, optische. Gestalt bei Lösungen. *Kuhn, W.* und *Braun, E.* **9**, 426.
- — Überlagerung und Erkennung durch optische Aktivität. *Kuhn, W.* und *Gore, H. K.* **12**, 389.
- Faktoren, die die Verschmierung der charakteristischen — eines Gemeinschaftsresonators verursachen. *Rădulescu, D.* und *Georgescu, A.* **8**, 370.
- Quantitative Beziehung zwischen Dipoleigenschaften und der Verschiebung von — homöopolarer Moleküle in Lösungen. *Scheibe, G.* und *Lederle, E.* **6**, 247.
- Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore, Struktur. IV bis VII. *Rădulescu, D.* u. a. **8**, 365, 370, 382, 395.
- der Nitrogruppe. Struktur. *Rădulescu, D.* und *Alexa, V.* **8**, 382.
- Absorptionsspektren dampfförmiger Methylhalogenide und einiger anderer Methylverbindungen im Ultraviolett und *Schumann*-Gebiet. *Herzberg, G.* und *Scheibe, G.* **7**, 390.
- Acetaldehyd. Mechanismus der Oxydation. *Bodenstein, M.* **12**, 151.
- Aceton, dampfförmiges. Absorption im *Schumann*-Gebiet. *Scheibe, G.* und *Linström, C. F.* **12**, 387.
- Acetylcellulose I. Beziehung zu Acetylcellulose II. *Hess, K.* u. a. **7**, 1.
- Additionsverbindung: Kristallstruktur. *Hertel, E.* und *Schneider, K.* **12**, 109.
- Additionsvorgänge bei der Photobromierung organischer Verbindungen. Unterschied von Substitutionsvorgängen. *Ghosh, J. C.* und *Purkayastha, R. M.* **9**, 154.
- Additionszentren als Koordinationszentren. *Hertel, E.* **11**, 279.
- Adsorption und Kondensation. Theorie. *Semenoff, N.* **7**, 471.
- Adsorptionskatalyse und Quantenmechanik. *Born, M.* und *Weisskopf, V.* **12**, 206, 478.
- Äthylenjodid. Photochemische Reaktion mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff. *Schumacher, H.-J.* und *Wieg, E. O.* **11**, 45.
- Photochemische Reaktion mit Jod. Einfluss der Wellenlänge. *Schumacher, H.-J.* und *Steiger, G.* **12**, 348.
- Affinität. Chemische — und Prinzipien der Symmetrie. *Kapustinsky, A.* **8**, 72.
- Akkommodation. Beziehung zur Katalyse. *Bonhoeffer, K. F.* und *Farkas, A.* **12**, 231.
- Aktivierungsenergie bimolekularer Reaktionen. *Schumacher, H.-J.* **8**, 218.
- Berechnung für bimolekulare Reaktionen. *Eyring, H.* **7**, 244.
- Aktivität, optische. Zur Erkennung der Überlagerung optischer Absorptionsbanden. *Kuhn, W.* und *Gore, H. K.* **12**, 389.

- Aldehyd—Alkohol. Optische Untersuchungen. *Herold, W. und Wolf, K. L.* **12**, 165.
- Alkalicellulosen. Röntgenographische Untersuchung. *Hess, K. und Trogus, C.* **11**, 381.
- Alkalihalogenide. Lichtabsorption in wässerigen Lösungen. *Fromherz, H. und Menschick, W.* **7**, 439.
- Ultraviolettabsorption in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen. *Lederle, E.* **10**, 121.
- Alkalihydride. Lichtbrechung. *Bode, H.* **6**, 251.
- Alkalimetalldämpfe. Hochverdünnte Flammen mit Halogenwasserstoffen. *Schay, G.* **11**, 291.
- Alkohole. Dipolmomente. *Donle, H. L. und Wolf, K. L.* **8**, 55.
- Alkohol—Aldehyd. Optische Untersuchungen. *Herold, W. und Wolf, K. L.* **12**, 165.
- Aluminium. Binäre Legierungen mit Übergangselementen: Strukturanalogien. *Ekman, W.* **12**, 57.
- Lichtelektrischer Effekt. *Gerding, H.* **11**, 1.
- Aluminiumamalgame. Lichtelektrischer Effekt. *Gerding, H.* **11**, 1.
- Ammoniak. Spezifische Wärme von 10° abs. aufwärts. *Clusius, K. u. a.* **8**, 427.
- Ammoniumhalogenide. kristallisierte. Dichte und Lichtbrechung. *Wulff, P. und Cameron, H. K.* **10**, 347.
- Antimon—Silber-Legierungen. Struktur. *Raeder, M. G.* **6**, 40.
- Antimonhalogenide. Chemilumineszenz. *Bhatnagar, S. S. und Mathur, K. G.* **9**, 229.
- Anziehungskräfte, molekulare. Einfluss auf die innere Reibung von Gasgemischen. *Jung, G. und Schmick, H.* **7**, 130.
- Argon. Schmelzkurven. *Simon, Fr. u. a.* **6**, 331. **7**, 80.
- Assoziation. Organische Fettsäuren. Benzoesäure. *Briegleb, G.* **10**, 205.
- Assoziierte Zustände. Photochemie. *Weigert, F.* **10**, 241.
- Atomgewichte, chemische. Basis. *v. Grosse, A.* **10**, 395.
- Atomreaktionen, die mit Trägheit behaftet sind. *v. Hartel, H. und Polanyi, M.* **11**, 97.
- Atomverbindungen. Grenze zu Ionenverbindungen. *Rabinowitsch, E. und Thilo, E.* **6**, 284.
- Auflösen nichtpolarer Kristalle. *Stranski, I. N.* **11**, 342.
- Ausdehnung, thermische. Messung im Gebiet der Anomalie. *Simon, Fr. und Bergmann, R.* **8**, 255.
- Aussalzeffekt an Dichloräthanen und -propanen. *Gross, P.* **6**, 215.
- Bandensystem. Neues — des Wasserstoffs. *Bay, Z. u. a.* **11**, 351.
- Bariumazid. Kristallstruktur und Schlagempfindlichkeit. *Günther, P. u. a.* **6**, 459.
- Benzalchlorid. Dipolmoment. *Parts, A.* **12**, 323.
- Benzoesäure. Polare Eigenschaften der (COOH)-Gruppe (Dipolmoment, Assoziation, Löslichkeit, elektrochemisches Verhalten). *Briegleb, G.* **10**, 205.
- Benzotrichlorid. Dipolmoment. *Parts, A.* **12**, 323.
- Benzylchlorid. Dipolmoment. *Parts, A.* **12**, 323.
- Bildungswärmen. Gasförmige Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide. *Sponner, H.* **11**, 425.
- Bindung, chemische. Einfluss auf Eigenschaften polarer Moleküle im Dampfzustand. *Butkow, K.* **12**, 369.

- Bindung, einfache. Natur. *Weissberger, A.* **12**, 408.
 — organische. Elektronenanordnung. *Dunkel, M.* **10**, 434.
 Bindungszustand und Gitterenergie. *Klemm, W.* **12**, 1.
 Bleiwasserstoff. *Schultze, G.* und *Müller, E.* **6**, 267.
 — Bemerkungen zu **6**, 267. *Paneth, F.* **7**, 155.
 Blausäure, gasförmige. Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment. *Fredenhagen, K.* und *Maske, F.* **10**, 142.
 Bor. Eigenschaften der Phasen in binären Systemen mit Übergangselementen. *Hägg, G.* **6**, 221.
 Boride der Übergangselemente. Gesetzmässigkeiten im Kristallbau. *Hägg, G.* **12**, 33.
 Brom. Hochverdünnte Flammen. *Na + Br₂*. *Ootuka, H.* **7**, 407.
 — Reaktion mit organischen Oxyssäuren. I. Dunkelreaktion. II. Photochemische Reaktion. *Purkayastha, R. M.* und *Ghosh, J. C.* **7**, 276, 285.
 — Die thermische Reaktion mit Ozon. *Lewis, B.* und *Schumacher, H.-J.* **6**, 423.
 Bromwasserstoff. Spektrum. *Weizel, W.* u. a. **10**, 459.
 Butylhaloide. Dipolmomente. *Parls, A.* **7**, 327.
 Cadmium. Binäre Legierungen mit Übergangselementen. Strukturanalogien. *Ekman, W.* **12**, 57.
 Cadmiumbromid. Ultraviolettabsorption in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. *Lederle, E.* **10**, 121.
 Cadmiumhalogenide, gasförmige. Bildungswärmen. *Sponer, H.* **11**, 425.
 Cadmiumjodid. Ultraviolettabsorption in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. *Lederle, E.* **10**, 121.
 Calciumfluorid — *SrF₂*. Mischkristallreihe. *Rumpf, E.* **7**, 148.
 Carbide. I. Kristallstruktur der — *MeC₂*. v. *Stackelberg, M.* **9**, 437.
 — der Übergangselemente. Gesetzmässigkeiten im Kristallbau. *Hägg, G.* **12**, 33.
 Carbonylchromophor. Absorption im kurzwelligen Ultraviolett. *Ley, H.* und *Arends, B.* **12**, 132.
 Carboxylgruppe. Polare Eigenschaften in einigen organischen Fettsäuren und in der Benzoesäure (Dipolmoment, Assoziation, Löslichkeit und elektrochemisches Verhalten). *Briegleb, B.* **10**, 105.
 Cellulose, natürliche. Reversion von Hydratcellulose in —. *Hess, K.* u. a. **7**, 1.
 B-Cellulose. Struktur. *Eggert, J.* und *Luft, F.* **7**, 468.
 Cellulosederivate. Faserdiagramme. *Trogus, C.* und *Hess, K.* **6**, 1.
 — Röntgenographische Untersuchungen. VI. Nitrocellulose. *Trogus, C.* u. a. **7**, 17.
 — — — VIII. Alkalicellulosen. *Hess, K.* und *Trogus, C.* **11**, 381.
 — — — IX. *Trogus, C.* und *Hess, K.* **12**, 268.
 Cellulosematerialien für Papier. Röntgendiagramm. *Hess, K.* und *Trogus, C.* **9**, 169.
 Chemilumineszenz der Antimonhalogenide. *Bhatnagar, S. S.* und *Mathur, K. G.* **9**, 229.
 Chemische Konstante des Natriums. *Ladenburg, R.* und *Thiele, E.* **7**, 161.
 Chinhydronartige Molekülverbindung. Struktur. *Hertel, E.* und *Römer, H. G.* **11**, 90.
 Chinoide Verbindungen. Struktur. *Hertel, E.* und *Römer, H. G.* **11**, 90.
 Chlor. Photochemische Verbindung mit *H₂* bei niedrigen Drucken. *Trifonoff, A.* **6**, 115.
 — Photochemische Vereinigung mit Wasserstoff. II. *Ichikawa, T.* **10**, 299.

- Chlor. K-Röntgenabsorptionsspektrum in raumisomeren organischen Verbindungen. *Stelling, O.* 7, 325.
- Spezifische Wärme. *Partington, J. R.* 7, 319. *Eucken, A.* 7, 324.
- Chlordioxyd. Thermischer Zerfall. *Schumacher, H.-J.* und *Stieger, G.* 7, 363.
- Chlorknallgas. Photochemische Kinetik. Sauerstofffreie Gase. *Bodenstein, M.* und *Unger, W.* 11, 253.
- Chlormonoxyd. Thermischer Zerfall. *Bearer, J. J.* und *Stieger, G.* 12, 93.
- Chloroform. Photochlorierung. *Schwab, G.-M.* und *Heyde, U.* 8, 147.
- Zersetzung durch Röntgenstrahlen. *Cronheim, G.* und *Günther, P.* 9, 201.
- Chlorosalze. Röntgenspektroskopische Untersuchungen. *Stelling, O.* und *Olsson, F.* 7, 210.
- Chromophore, organische. Struktur der Absorptionsresonatoren. IV bis VII. *Rădulescu, D.* u. a. 8, 365, 370, 382, 395.
- Eigenschaften der Nitrogruppe. *Rădulescu, D.* und *Alexa, V.* 8, 382.
- Cyanguruppe. Raman-Effekt. *Petrikaln, A.* und *Hochberg, J.* 8, 440.
- Dampfdruck. Kohlenoxyd. *Clusius, Kl.* und *Teske, W.* 6, 135.
- Dampfdruckkonstante. Kohlenoxyd. *Clusius, Kl.* und *Teske, W.* 6, 135.
- Dampfdruckmessungen des Na. *Ladenburg, R.* und *Thiele, E.* 7, 161.
- Dehydrierungskatalysator. Osmium für Dekahydronaphthalin. *Balandin, A. A.* 9, 49.
- Dekahydronaphthalin. Osmium als Dehydrierungskatalysator. *Balandin, A. A.* 9, 49.
- Dichloräthan. Aussalzeffekt. *Gross, P.* 6, 215.
- p-Dichlorbenzol, Derivate. Orthoeffekt des Dipolmoments. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* 12, 79.
- Dichlorpropan. Aussalzeffekt. *Gross, P.* 6, 215.
- Dichte der kristallisierten Ammoniumhalogenide. *Wulff, P.* und *Cameron, H. K.* 10, 347.
- Dielektrizitätskonstante. Gasförmige Blausäure. *Fredenhagen, K.* und *Maske, F.* 10, 142.
- Diffusion von Gold in Silber. *Jost, W.* 9, 73.
- Diffusionsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit in festen Salzen. *Wagner, C.* 11, 139.
- Diffusionsgleichung. Anwendung auf Theorie der Kettenreaktionen. *Bursian, V.* und *Sorokin, V.* 12, 247.
- o-Dihalogenbenzole. Dipolmoment. *Bergmann, E.* u. a. 10, 106.
- Dipoleigenschaften. Quantitative Beziehungen zwischen — und der Verschiebung von Absorptionsbanden homöopolarer Moleküle in Lösungen. *Scheibe, G.* und *Lederle, E.* 6, 247.
- Dipolflüssigkeiten als Lösungsmittel bei der Bestimmung elektrischer Momente. *Hassel, O.* und *Uhl, A. H.* 8, 187.
- Dipolmessungen. Bedeutung für die Stereochemie des Kohlenstoffs. *Bergmann, E.* und *Engel, L.* 8, 111. *Bergmann, E.* u. a. 10, 397.
- Dipolmomente. Alkohole und Ester. *Donle, H. L.* und *Wolf, K. L.* 8, 55.
- Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid. *Parts, A.* 12, 323.
- Butylhaloide. *Parts, A.* 7, 327.

- Dipolmomente. Gasförmige Blausäure. *Fredenhagen, K. und Maske, F.* 10, 142.
- Naphthalin und Monohalogensubstitutionsprodukte. *Parts, A.* 10, 264.
- *o*-Dihalogenbenzole. *Bergmann, E. u. a.* 10, 106.
- Organische Fettsäuren, Benzoesäuren. *Briegleb, G.* 10, 205.
- organischer Moleküle in benzolischer Lösung. *Hassel, O. und Næshagen, E.* 6, 152.
- organischer Schwefelverbindungen. *Bergmann, E. u. a.* 10, 397.
- organischer Verbindungen. VI. „Orthoeffekt“ bei Derivaten des *p*-Dichlorbenzols, der symmetrischen Trichlor- und Tribrombenzole. *Hassel, O. und Næshagen, E.* 12, 79.
- prim., sek., tert. aliphatischer Halogenderivate. *Parts, A.* 12, 312.
- Stereoisomere Hydrobenzoin. *Weissberger, A. und Sängewald, R.* 12, 399.
- Stereoisomere Stilbendichloride. *Weissberger, A. und Sängewald, R.* 9, 133.
- Temperaturabhängigkeit bei „biegsamen“ Molekülen. *Hassel, O. und Næshagen, E.* 8, 357.
- und Bau organischer Verbindungen. 7. Mitteilung. *Weissberger, A. und Sängewald, R.* 12, 399. 8. Mitteilung. *Weissberger, A.* 12, 408.
- und Ultraviolettabsorption organischer Moleküle. *Donle, H. L. und Volkert, G.* 8, 60, 330.
- Verwendbarkeit von Dipolflüssigkeit bei der Bestimmung als Lösungsmittel. *Hassel, O. und Uhl, A. H.* 8, 187.
- Dissoziation, optische. Quecksilber-2-bromid. *Jung, G. und Ziegler, W.* 10, 86.
- Dissoziationsarbeit. Sauerstoff und Schwefel. *Kondratjew, V.* 7, 70.
- Dissoziationswärme. Bestimmung aus Prädissoziationsspektren. *Herzberg, G.* 10, 189.
- Sauerstoff. *Herzberg, G.* 10, 189.
- Dithionate. Wertigkeit des Schwefels in —. *Stelling, V.* 7, 157.
- Drehbarkeit, freie. Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation bei Stoffen mit —. *Meyer, L.* 8, 27.
- Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle bei tiefen Temperaturen. *Fischer, M.* 8, 207.
- Dunkelreaktion zwischen Brom und organischen Oxysäuren. *Purkayastha, R. M. und Ghosh, J. C.* 7, 276.
- Eisen—Mangan. Röntgenographische Untersuchungen. *Öhman, E.* 8, 81.
- Eisenborid. Kristallbau. *Hägg, G.* 11, 152. 12, 413.
- Eisennitride. Röntgenographische Untersuchung. *Hägg, G.* 8, 455.
- Eisen-(2)(3)-oxyd. Ferromagnetisches — als Modell der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus. *Sachse, H.* 9, 83.
- Elektrische Leitfähigkeit der Metalle bei tiefen Temperaturen. Druckabhängigkeit. *Fischer, U.* 8, 207.
- Elektrochemisches Verhalten. Organische Fettsäuren, Benzoesäure. *Briegleb, G.* 10, 205.
- Elektrolyte, gutleitende feste. Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes. *Jost, W.* 6, 210.
- starke. Wurzelgesetz der inneren Reibung. *Falkenhagen, H. und Dole, M.* 6, 159.
- Elektronen. Austausch zwischen neutralen Teilchen in der Resonanz bei Stößen zweiter Art. *Beutler, H. und Eisenschimmel, W.* 10, 89.

- Elektronen. Bestimmung der Anzahl und der geometrischen Anordnung in einem Gemeinschaftsresonator. *Rădulescu, D.* u. a. **8**, 365.
- Passivierung von Metalloberflächen durch —. *Goldmann, F.* und *Rupp, E.* **8**, 180.
- Elektronenanordnung in den häufigsten organischen Bindungen. *Dunkel, M.* **10**, 434.
- Elektronentheorie der Valenz. Tautomerie und verwandte Erscheinungen. *Kowarski, L.* **9**, 173.
- Elementarprozesse, chemische. Rotation, Wirkungsquerschnitt und Wärmetönung der Reaktion. *Beutler, H.* und *Rabinowitsch, E.* **8**, 231.
- Energieanreicherung. *Beutler, H.* und *Rabinowitsch, E.* **6**, 233.
- Energieanreicherung in Elementarprozessen. *Beutler, H.* und *Rabinowitsch, E.* **6**, 233.
- Energieausbeute bei Zersetzung von Chloroform durch Röntgenstrahlen. *Cronheim, G.* und *Günther, P.* **9**, 201.
- Energieaustausch innerhalb Molekülen und zwischen Molekülen bei Zusammenstoß. *Rice, O. K.* **7**, 226.
- zwischen neutralen Teilchen in der Resonanz bei Stößen zweiter Art. *Beutler, H.* und *Eisenschimmel, W.* **10**, 89.
- Energieunterschied der beiden Wasserstoffmodifikationen. *r. Elbe, G.* und *Simon, Fr.* **6**, 79.
- Entzündung von Knallgas durch elektrische Funken. *Kowalsky, A.* **11**, 56.
- Entzündungsgrenze des Gemisches $2H_2 + O_2$ und $2CO + O_2$. *Kopp, D.* u. a. **6**, 307.
- Erdalkalihalogenide. Lichtabsorption in wässrigen Lösungen. *Diamond, H.* und *Fromherz, H.* **9**, 289.
- Ultraviolettabsorption in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. *Lederle, E.* **10**, 121.
- Ester. Dipolmomente. *Donle, H. L.* und *Wolf, K. L.* **8**, 55.
- Explosionen, entartete, und Induktionsperiode. *Semenoff, N.* **11**, 464.
- Farbanpassung. Sehpurpur. *Weigert, F.* und *Nakashima, M.* **7**, 25.
- Farbe des erregenden Lichtes. Einfluss auf induzierten Photodichroismus. *Weigert, F.* und *Shidei, J.* **9**, 329.
- Farbstoffe, organische. Einfluss des Gasdruckes auf lichtelektrische Leitfähigkeit. *Petrikaln, A.* **10**, 9.
- Faserdiagramm. Kupfer-Alkali-Cellulose. *Trogus, C.* und *Hess, K.* **6**, 1.
- Trimethylcellulose und Triacetylcellulose. II. *Hess, K.* und *Trogus, C.* **9**, 160.
- Faserperiode. Kollagen. *Herzog, R. O.* und *Jancke, W.* **12**, 228.
- Ferromagnetisches Fe_2O_3 als Modell zur Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus. *Sachse, H.* **9**, 83.
- Ferromagnetismus. Heisenbergsche Theorie: Fe_2O_3 als Modell. *Sachse, H.* **9**, 83.
- Feste Körper. Neue Bestimmungsmethode der Überföhrungszahlen. *Jost, W.* und *Schweitzer, H.* **10**, 159.
- — Platzwechselmechanismus. Diffusion von Gold in Silber. *Jost, W.* **9**, 73.
- — Thermisch erregte Quantensprünge. IV. Messung der thermischen Ausdehnung im Gebiet der Anomalie. *Simon, Fr.* und *Bergmann, R.* **8**, 255.
- Salze. Thermokraft, Thermolyse und Ionenbeweglichkeit. *Reinhold, H.* **11**, 321.
- — Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit. *Wagner, C.* **11**, 139.

- Fettsäuren, organische. Polare Eigenschaften der (COOH)-Gruppe (Dipolmoment. Assoziation, Löslichkeit und elektrochemisches Verhalten). *Briegleb, G.* **10**, 205.
- Flammen, hochverdünnte. Alkalimetalldämpfe mit Halogenwasserstoffen. *Schay, G.* **11**, 291.
- — Kaliumdampf mit Halogenen. *Ootuka, H.* **7**, 422.
- — Natriumflammen. $\text{Na} + \text{Br}_2$, $\text{Na} + \text{HgBr}_2$. *Ootuka, H.* **7**, 407.
- Fluorwasserstoff. Spezifische Wärme von 10° abs. aufwärts. *Clusius, Kl.* u. a. **8**, 427.
- Flüssigkeit. Kinetische Theorie. *Herzog, R. O.* **10**, 337.
- Folgereaktionen, katalytisch beschleunigte. Temperaturabhängigkeit. *Dohse, H.* **12**, 364.
- Frequenzabhängigkeit der Photobromierung organischer Oxysäuren. *Ghosh, J. C.* und *Purkayastha, R. M.* **9**, 128.
- Funken, elektrische. Zur Entzündung von Knallgas. *Kowalsky, A.* **11**, 56.
- Gasatome. Einbau in Kristallgitter. *Dehlinger, U.* **6**, 127.
- Gasdruck. Einfluss auf lichtelektrische Leitfähigkeit organischer Farbstoffe. *Petrikaln, A.* **10**, 9.
- Gasgemische. Einfluss der molekularen Anziehungskräfte auf die innere Reibung von —. *Jung, G.* und *Schmick, H.* **7**, 130.
- Wärmestrahlung explodierender —. *Wohl, K.* und *v. Elbe, G.* **6**, 78.
- Gasraumleuchten bei einer heterogenen Reaktion. *Frommer, L.* und *Polanyi, M.* **6**, 371.
- bei heterogener Reaktion. *Frankenburger, W.* und *Zimmermann, W.* **10**, 238.
- Gasreaktionen. Einfache. *Eyring, H.* und *Polanyi, M.* **12**, 279.
- mit atomarem Sauerstoff. *Harteck, P.* und *Kopsch, U.* **12**, 327.
- Gaszerfallsreaktionen. Einfluss fremder Gase. *Nagasako, N.* **11**, 420.
- Gelatinemicell. Röntgenographische Strukturforschung. *Herrmann, K.* u. a. **10**, 371.
- Gemeinschaftsresonator. Bestimmung der Anzahl und der geometrischen Anordnung der Elektronen. *Ridulescu, D.* u. a. **8**, 365.
- Faktoren, die die Verschmierung der charakteristischen Absorptionsbanden verursachen. *Ridulescu, D.* und *Georgescu, A.* **8**, 370.
- Geschwindigkeit organischer Umsetzungen. Bedeutung der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes. *Herold, W.* und *Wolf, K. L.* **12**, 194.
- Gitteränderungen. Nitrocellulose. *Trogus, C.* u. a. **7**, 17.
- Gitterenergie und Bindungszustand. *Klemm, W.* **12**, 1.
- Glasventil. Fettfreies. *Bodenstein, M.* **7**, 387.
- Gleichgewichtslage organischer Umsetzungen. Bedeutung der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes. *Herold, W.* und *Wolf, K. L.* **12**, 194.
- Gold. Diffusion in Silber. *Jost, W.* **9**, 73.
- Grundzustände der Moleküle. Systematik. *Dunkel, W.* **7**, 81.
- Halbwertszeit des Uran II. *Walling, E.* **10**, 467.
- Halogenderivate, prim., sek., tert., aliphatische. Dipolmoment. *Parts, A.* **12**, 312.
- Halogene. Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit —. *Ootuka, H.* **7**, 422.
- Halogenide. Koordinationseigenschaften in der Nähe der Flüchtigkeitsgrenze. *Hansen, H.* **8**, 1.

- Halogenide. AX_4 . Strukturbestimmung. *Hansen, H.* 8, 1.
- Halogenwasserstoffe. Hochverdünnte Flammen mit Alkalimetalldämpfen. *Schay, G.* 11, 291.
- Reaktionsgeschwindigkeit mit Natrium. *v. Hartel, H.* 11, 316.
- Heisenberg'sche Theorie des Ferromagnetismus. Fe_2O_3 als Modell. *Sachse, H.* 9, 83.
- Helium. Schmelzkurve II. *Simon, Fr. u. a.* 6, 62.
- Heterogene Katalyse und ultraviolette Strahlung. *Balandin, A. A.* 9, 319.
- Reaktion mit Gasraumleuchten. *Frommer, L. und Polanyi, M.* 6, 371.
- Gasraumleuchten. *Frankenburger, W. und Zimmermann, W.* 10, 239.
- Spaltungsreaktionen. II. *Dohse, H.* 6, 343.
- — III. Methanolzerfall an Zinkoxyd. *Dohse, H.* 8, 159.
- Homogene Gasreaktion 1. Ordnung. *Schumacher, H.-J. und Sprenger, G.* 12, 115.
- Homogenes System. Theorie periodischer Reaktionen. *Skrabal, A.* 6, 382.
- Hydratecellulose. Reversion in natürliche Cellulose. *Hess, K. u. a.* 7, 1.
- Hydride von Titan, Zirkonium, Vanadin und Tantal. Röntgenuntersuchung. *Hägg, G.* 11, 433.
- der Übergangselemente. Gesetzmässigkeiten im Kristallbau. *Hägg, G.* 12, 33.
- Hydrierungsaktivität von Nickeloberflächen. *Schwab, G.-M. und Rudolph, L.* 12, 427.
- Hydrobenzoine, stereoisomere. Dipolmoment. *Weissberger, A. und Sängewald, R.* 12, 399.
- Hydroxylon. Ultraviolettabsorption. *Ley, H. und Arends, B.* 6, 240.
- Impulsvorgänge am heterogenen Katalysator und die Möglichkeit des Nachweises von Kettenreaktionen. *Bennewitz, K. und Neumann, W.* 7, 247.
- Induktionsperiode und entartete Explosionen. *Semenoff, N.* 11, 464.
- Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in festen Salzen. *Wagner, C.* 11, 139.
- Thermokraft und Thermolyse in festen Salzen und Mischkristallen. *Reinhold, H.* 11, 321.
- Ionenleitung. Mechanismus in „gutleitenden festen Verbindungen“. *Jost, W.* 6, 88.
- 7, 234. *Smekal, A.* 6, 103.
- Ionenverbindungen. Grenze zu Atomverbindungen. *Rabinowitsch, E. und Thilo, E.* 6, 284.
- Isotope. Halbwertszeit von $U\ I$ und $U\ II$ im Mischelement U . *Walling, E.* 10, 467.
- Jod. Photochemische Reaktion mit Äthylenjodid in Tetrachlorkohlenstoff. *Schumacher, H.-J. und Wiig, E. O.* 11, 45.
- — mit Äthylenjodid. Einfluss der Kettenlänge. *Schumacher, H.-J. und Stieger, G.* 12, 348.
- Kalium. Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit Halogenen. *Ootuka, H.* 7, 422.
- Kaliumperhenat. Kristallstruktur. *Broch, E.* 6, 22.
- Katalysator, heterogener. Impulsvorgänge am — und Möglichkeit des Nachweises von Kettenreaktionen. *Bennewitz, K. und Neumann, W.* 7, 247.

- Katalyse. Beziehung zu Akkomodation. *Bonhoeffer, K. F.* und *Farkas, A.* **12**, 231.
- Katalytisch beschleunigte Folgereaktionen. Temperaturabhängigkeit. *Dohse, H.* **12**, 364.
- Kerr-Effekt. Lichtzerstreuung und Molekülstruktur. *Wolf, K. L.*, *Briegleb, G.* und *Stuart, H. A.* **6**, 163.
- Kettenreaktionen. Anwendung der Diffusionsgleichung auf die Theorie. *Bursian, V.* und *Sorokin, V.* **12**, 247.
- Möglichkeit des Nachweises und Impulsvorgänge am heterogenen Katalysator. *Bennewitz, K.* und *Neumann, W.* **7**, 247.
- Rechenregel. *Schwab, G.-M.* **8**, 141.
- Kinetik, chemische. Quantentheorie monomolekularer Reaktionen. *Roginsky, S.* und *Rosenkewitsch, L.* **10**, 47.
- Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. *Herzog, R. O.* **10**, 337.
- Knallgas. Einfluss von NO_2 auf Explosionstemperatur. *Schunacher, H.-J.* **10**, 7.
- Entzündung durch elektrische Funken. *Kowalsky, A.* **11**, 56.
- Entzündungsgrenze des Gemisches $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ und $2\text{CO} + \text{O}_2$. *Kopp, D.* u. a. **6**, 307.
- Zündung durch Quarz oder Porzellan bei Minderdruck. *Alyea, H. N.* und *Haber, F.* **10**, 193.
- Kohlenoxyd. Dampfdruck und Dampfdruckkonstante. *Clusius, Kl.* und *Teske, W.* **6**, 135.
- Entzündungsgrenze des Gemisches $2\text{CO} + \text{O}_2$. *Kopp, D.* u. a. **6**, 307.
- Kohlendioxyd. Einfluss der Trocknung auf Photolyse. *Coehn, A.* und *Spitta, Th.* **9**, 401.
- Kohlenstoff. Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des —. *Bergmann, E.* und *Engel, L.* **8**, 111. *Bergmann, E.* u. a. **10**, 397.
- Eigenschaften der Phasen in binären Systemen mit Übergangselementen. *Hägg, G.* **6**, 221.
- Kohlenwasserstoffe. Mechanismus der Oxydation. *Bodenstein, M.* **12**, 151.
- Kohlenwasserstoffrest. Bedeutung der Struktur des — für die Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage organischer Umsetzungen. *Herold, W.* und *Wolf, K. L.* **12**, 194.
- Kollagen. Röntgendiagramm (Faserperiode). *Herzog, R. O.* und *Jancke, W.* **12**, 228.
- Kollagenfaser. *Halla, F.* und *Tandler, R.* **12**, 89.
- Kondensation und Adsorption. Theorie. *Semenoff, N.* **7**, 471.
- Konfigurationen. Stabilitätsverhältnisse. *Richter, A. T.* **6**, 111.
- Konstitution und Spektren der Porphyrine. *Hellström, H.* **12**, 353.
- Kontaktkatalyse. Topochemie. V. *Schwab, G.-M.* und *Rudolph, L.* **12**, 427.
- Koordinationseigenschaften von Halogeniden in der Nähe der Flüchtigkeitsgrenze. *Hansen, H.* **8**, 1.
- Koordinationszentren in Additionszentren. *Hertel, E.* **11**, 279.
- Kristalle, nichtpolare. Wachstum und Auflösen. *Stranski, I. N.* **11**, 342.
- Kristallbau. Gesetzmässigkeiten bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente. *Hägg, G.* **12**, 33.
- und Nebenvalenz. *Hertel, E.* **7**, 188.
- der Verbindung Fe_2B . *Hägg, G.* **11**, 152. **12**, 413.

- Kristallgitter. Einbau von Gasatomen. *Dehlinger, U.* **6**, 127.
 — Polymerisation. *Hertel, E.* und *Schneider, K.* **12**, 139.
 Kristallkeime. Überhitzbarkeit. *Bloch, R.* u. a. **12**, 415.
 Kristallstruktur. Additions- und Substitutionsverbindung. *Hertel, E.* und *Schneider, K.* **12**, 109.
 — als Basis für ein Silicatsystem. v. *Náray-Szabó, St.* **9**, 356.
 — Carbide MeC_2 . v. *Stackelberg, M.* **9**, 437.
 CuJ—HgJ. *Lunde, G.* und *Rosbaud, P.* **6**, 115.
 Kaliumperhenat. *Broch, E.* **6**, 22.
 Rubidiumazid. *Pauling, L.* **8**, 326. *Günther, P.* und *Rosbaud, P.* **8**, 329.
 — und Schlagempfindlichkeit von Rubidiumazid und Bariumazid. *Günther, P.* u. a. **6**, 459.
 Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin. *Hertel, E.* und *Schneider, K.* **12**, 139.
 — Veronal. *Hertel, E.* **11**, 279.
 der Verbindungen Zn_2TiO_4 , Zn_2SnO_4 , Ni_2SiO_4 , $NiTiO_3$. *Taylor, N. W.* **9**, 241.
 Kupfer—Manganlegierungen. Röntgenanalyse. *Persson, E.* **9**, 25.
 Kupfer—Alkali-Cellulose. Faserdiagramme. *Trogus, C.* und *Hess, K.* **6**, 1.
 Kupferamalgame. Röntgenographische Untersuchung. *Katoh, N.* **6**, 27.
 Kupfer(I)jodid—Silberjodid. Kristallstruktur. *Lunde, G.* und *Rosbaud, P.* **6**, 115.
- Legierungen. binäre, von Übergangselementen mit Zn, Cd und Al. Struktur-analogien. *Ekman, W.* **12**, 57.
 Lichtabsorption. Alkalihalogenide in wässrigen Lösungen. *Fromherz, H.* und *Menschick, W.* **7**, 439.
 — Erdalkalihalogenide in wässrigen Lösungen. *Diamond, H.* und *Fromherz, H.* **9**, 289.
 Lichtbrechung. Alkalihydride. *Bode, H.* **6**, 251.
 — der kristallisierten Ammoniumhalogenide. *Wulff, P.* und *Cameron, H. K.* **10**, 347.
 Lichtelektrischer Effekt von Aluminium und Aluminiumamalgame. *Gerding, H.* **11**, 1.
 Lichtelektrische Leitfähigkeit organischer Farbstoffe. Einfluss des Gasdruckes. *Petriknal, A.* **10**, 9.
 Lichtzerstreuung. Kerr-Effekt. — und Molekülstruktur. *Wolf, K. L.*, *Briegleb, G.* und *Stuart, H. A.* **6**, 163.
 Löslichkeit. Organische Fettsäuren. Benzoesäure. *Briegleb, G.* **10**, 205.
 Lösungen. Gestalt optischer Absorptionsbanden. *Kuhn, W.* und *Braun, E.* **9**, 426.
 Lösungsmittel bei Bestimmung elektrischer Momente. Dipolflüssigkeiten als —. *Hassel, O.* und *Uhl, A. H.* **8**, 187.
- Mangan—Eisen. Röntgenographische Untersuchungen. *Öhman, E.* **8**, 81.
 Mangan—Kupferlegierungen. Röntgenanalyse. *Persson, E.* **9**, 25.
 Mercuration. Röntgenographische Untersuchung. v. *Susich, G.* und *Wolff, W. W.* **8**, 221.
 Metachinoide. Existenz. *R. dulescu, D.* und *Alexa, V.* **8**, 395.
 Metallatome. Reflexion und Verweilzeit an Oberflächen. *Veszi, G.* **11**, 211.
 Metalle. Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. *Fischer, U.* **8**, 207.

- Metalloberflächen. Passivierung durch auftreffende Elektronen. *Goldmann, F.* und *Rupp, E.* 8, 180.
- Methan. Quantenausbeute bei der Photochlorierung. *Voehn, A.* und *Cordes, H.* 9, 1.
- Methanol. Zerfall an Zinkoxyd. *Dohse, H.* 8, 159.
- Methylcellulose. Röntgenuntersuchung. *Mark, H.* und *v. Susich, G.* 9, 157.
- Methylhalogenide, dampfförmig. Absorptionsspektren im Ultraviolett und *Schumann-Gebiet*. *Herzberg, G.* und *Scheibe, G.* 7, 390.
- Methylverbindungen. Absorptionsspektren dampfförmiger - - im Ultraviolett und *Schumann-Gebiet*. *Herzberg, G.* und *Scheibe, G.* 7, 390.
- Mischkatalysatoren. Wirkungsweise beim Zerfall des Stickoxyduls. *Schwab, G.-M.* und *Schultes, H.* 9, 265.
- Mischkristalle. Thermokraft, Thermolyse und Ionenbeweglichkeit. *Reinhold, H.* 11, 321.
- vom Typus des γ -Schwefels. Raumgitter. *Halla, F.* u. a. 12, 377.
- rhombische, aus Schwefel und Selen. Röntgenographische Untersuchung. *Halla, F.* und *Bosch, F. X.* 10, 149.
- Mischkristallreihe AgJ - CuJ . Kristallstruktur. *Lunde, G.* und *Rosbaud, P.* 6, 115.
- CaF_2 - SrF_2 . *Rumpf, E.* 7, 148.
- Mischphasen, geordnete. Theorie. *Wagner, C.* und *Schottky, W.* 11, 163.
- Moleküle. Energieaustausch innerhalb und zwischen - bei Zusammenstoß. *Rice, O. K.* 7, 226.
- Reaktionskinetisch aktiviert. Quantenzustände. *Ölander, A.* 7, 311.
- Systematik der Grundzustände. *Dunkel, M.* 7, 81.
- biegsame. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Momente. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* 8, 357.
- homöopolare. Quantitative Beziehungen zwischen Dipoleigenschaften und der Verschiebung von Absorptionsbanden in Lösungen. *Scheibe, G.* und *Lederle, E.* 6, 247.
- Molekülstruktur. Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und —. *Wolf, K. L., Briegleb, G.* und *Stuart, H. A.* 6, 163.
- Molekularkräfte. Eigenschaften und Anwendungen. *London, F.* 11, 211.
- Molekularpolarisation. Temperaturabhängigkeit, insbesondere bei Stoffen mit frei drehbaren Gruppen. *Meyer, L.* 8, 27.
- Molekülverbindung, organische. Struktur. *Hertel, E.* und *Kleu, H.* 11, 59.
- — Struktur bei zwei- und eindimensionalem Abwechslungsprinzip. *Hertel, E.* und *Römer, G. H.* 11, 77.
- Molybdännitride. Röntgenuntersuchung. *Hägg, G.* 7, 339.
- Monomolekulare Reaktionen. Quantentheorie. *Roginsky, S.* und *Rosenkewitsch, L.* 10, 47.
- Naphthalin und Monohalogensubstitutionsprodukte. Dipolmoment. *Parts, A.* 10, 264.
- Natrium. Dampfdruck und chemische Konstante. *Ladenburg, R.* und *Thiele, E.* 7, 161.
- Hochverdünnte Flammen. $Na + Br_2$, $Na + HgBr_2$. *Ootuka, H.* 7, 407.
- Reaktionsgeschwindigkeit mit Halogenwasserstoffen. *v. Hartel, H.* 11, 316.

- Nebenvalenz und Kristallbau. *Hertel, E.* 7, 188.
- Neon. Schmelzkurve. *Simon, Fr. u. a.* 6, 331. 7, 80.
- Nickel. Hydrierungsaktivität. Grösse und Struktur von Oberflächen. *Schwab, G.-M. und Rudolph, L.* 12, 427.
- Nickel—Wismut. Röntgenanalyse. *Hügg, G. und Funke, G.* 6, 272.
- Nickelmetatitanat. Kristallstruktur. *Taylor, N. W.* 9, 241.
- Nickelorthosilicat. Kristallstruktur. *Taylor, N. W.* 9, 241.
- Niederschlagsbildung. Versuche über das Wesen der —. *Wulff, J.* 6, 43.
- Nitride der Übergangselemente. Gesetzmässigkeiten im Kristallbau. *Hügg, G.* 12, 33.
- Nitrierungsprozess. IV. Mechanismus der Nitrierung von Phenol. *Veibel, St.* 10, 22.
- Nitrocellulose. Gitteränderungen. *Trogus, C. u. a.* 7, 17.
- Nitrogruppe. Chromophore Eigenschaften und Struktur des Resonators. *Radulescu, D. und Alexa, V.* 8, 382.
- Polarität in organischen Verbindungen. *Radulescu, D. und Alexa, V.* 8, 395.
- Nitrylchlorid. Thermischer Zerfall. *Schumacher, H.-J. und Sprenger, G.* 12, 115.
- Öflächen. Reflexion und Verweilzeit von Metallatomen an —. *Veszi, G.* 11, 211.
- Ohmsches Gesetz. Gültigkeit bei gutleitenden festen Elektrolyten. *Jost, W.* 6, 210.
- Optisch aktive Stoffe. Darstellung mit Hilfe von Licht. *Kuhn, W. und Knopf, E.* 7, 292.
- Optische Aktivität, natürliche, von Flüssigkeiten. Experimentelle Untersuchungen. *Volkman, H.* 10, 161.
- Optische Dissoziation der Quecksilberhalogenide. *Kondratjew, V.* 11, 470.
- Organische Umsetzungen. Bedeutung der Struktur der Kohlenwasserstoffreste für Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage. *Herold, W. und Wolf, K. L.* 12, 194.
- „Orthoeffekt“ des Dipolmoments bei Derivaten des *p*-Dichlorbenzols und der symmetrischen Trichlor- und Tribrombenzole. *Hassel, O. und Næshagen, E.* 12, 79.
- Osmium als Dehydrierungskatalysator für Dekahydronaphthalin. *Balandin, A. A.* 9, 49.
- Oxydation. Photochemisch sensibilisierte — von Wasserstoff bei normaler Temperatur. *Klinkhardt, H. und Frankenburger, W.* 8, 138.
- Quecksilberdampf an glühendem Platin. *Okayama, Y.* 6, 355.
- von Acetaldehyd und von Kohlenwasserstoffen. Mechanismus. *Bodenstein, M.* 12, 151.
- Oxysäuren, organische. Quantenausbeute und Frequenzabhängigkeit der Photobromierung. *Ghosh, J. C. und Purkayastha, R. M.* 9, 128.
- Reaktion mit Brom. I. Dunkelreaktion. II. Photochemische Reaktion. *Purkayastha, R. M. und Ghosh, J. C.* 7, 276, 285.
- Ozon. Thermische Reaktion mit Brom. *Lewis, B. und Schumacher, H.-J.* 6, 423.
- Thermischer und photochemischer Zerfall. *Riesenfeld, E. H. und Wassmuth, E.* 8, 314.
- Thermischer Zerfall. *Schumacher, H.-J. und Sprenger, G.* 6, 446. 11, 38.
- Papier aus Cellulosematerialien. Röntgendiagramm. II. *Hess, K. und Trogus, C.* 9, 169.
- Parawasserstoff, thermische Umwandlung. *Farkas, A.* 10, 419.

- Parawasserstoff. Umwandlung an Platin. *Bonhoeffer, K. F. und Farkas, A.* **12**, 231.
- Passivierung von Metalloberflächen durch auftreffende Elektronen. *Goldmann, F. und Rupp, E.* **8**, 180.
- Periodische Reaktionen im homogenen System. Theorie. *Skrabal, A.* **6**, 382.
- Phenol. Mechanismus der Nitrierung. *Veibel, St.* **10**, 22.
- Photoanisotropie und Photodichroismus. VI. Farbanpassung des Schpurgurs. *Weigert, F. und Nakashima, M.* **7**, 25.
- — — VII. *Weigert, F. und Shidei, J.* **9**, 329.
- Photobromierung organischer Oxyssäuren. Quantenausbeute und Frequenzabhängigkeit. *Ghosh, J. C. und Purkayastha, R. M.* **9**, 128.
- Verbindungen. Unterschied von Additions- und Substitutionsvorgängen. *Ghosh, J. C. und Purkayastha, R. M.* **9**, 154.
- Photochemie der assoziierten Zustände. *Weigert, F.* **10**, 241.
- Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Sauerstofffreie Gase. *Bodenstein, M. und Unger, W.* **11**, 253.
- Photochemisch sensibilisierte Oxydation des Wasserstoffs bei normaler Temperatur. *Klinkhardt, H. und Frankenburger, W.* **8**, 138.
- Photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod in Lösung von Tetra-chlorkohlenstoff. *Schumacher, H.-J. und Wiig, E. O.* **11**, 45.
- zwischen Äthylenjodid und Jod. Einfluss der Wellenlänge. *Schumacher, H.-J. und Stieger, G.* **12**, 348.
- zwischen Brom und organischen Oxyssäuren. *Purkayastha, R. M. und Ghosh, J. C.* **7**, 285.
- Vereinigung von Chlor und Wasserstoff. II. *Ichikawa, T.* **10**, 299.
- Photochemischer Ozonzerfall. *Schumacher, H.-J. und Sprenger, G.* **11**, 38.
- und thermischer Ozonzerfall. *Riesenfeld, E. H. und Wassmath, E.* **8**, 314.
- Photochlorierung des Chloroforms. *Schwab, G.-M. und Heyde, U.* **8**, 147.
- des Methans. Quantenausbeute. *Coehn, A. und Cordes, H.* **9**, 1.
- Photodichroismus und Photoanisotropie. VI. Farbanpassung des Schpurgurs. *Weigert, F. und Nakashima, M.* **7**, 25.
- — — VII. *Weigert, F. und Shidei, J.* **9**, 329.
- induzierter. Einfluss der Farbe des erregenden Lichtes. *Weigert, F. und Shidei, J.* **9**, 329.
- Photolyse des Kohlendioxyds. Einfluss der Trocknung. *Coehn, A. und Spitta, Th.* **9**, 401.
- des Silberchlorids. *Feldmann, P. und Stern, H.* **12**, 467.
- — — Quantenausbeute. *Feldmann, P.* **12**, 449.
- Platin. Oxydation von Quecksilberdampf an glühendem —. *Okayama, Y.* **6**, 355.
- Parawasserstoffumwandlung an —. *Bonhoeffer, K. F. und Farkas, A.* **12**, 231.
- glühendes. Zerfall von Stickoxydul an —. *Cassel, H. und Glückauf, E.* **9**, 427.
- Platzwechselmechanismus in festen Körpern. Diffusion von Gold in Silber. *Jost, W.* **9**, 73.
- Polare Eigenschaften der (COOH)-Gruppe in einigen organischen Fettsäuren und in der Benzoesäure (Dipolmoment, Assoziation, Löslichkeit und elektrochemisches Verhalten). *Briegleb, G.* **10**, 205.
- Moleküle im Dampfzustand. Eigenschaften und Art der chemischen Bindung. *Butkow, K.* **12**, 369.

- Polare Molekülsorten. Gegenseitiges Verhalten in benzolischer Lösung. *Hassel, O. und Uhl, A. H.* 8, 187.
- Polarität der Nitrogruppe in den organischen Verbindungen. *R. dulescu, D. und Alexa, V.* 8, 395.
- Polymerisation im Kristallgitter. *Hertel, E. und Schneider, K.* 12, 139.
- Polymerisationsgrad einiger Modifikationen des Polyoxymethylens. Bestimmung mit Hilfe röntgenometrischer Methoden. *Ott, E.* 9, 378.
- Polyoxymethylen. Röntgenometrische Bestimmung des Polymerisationsgrades einiger Modifikationen. *Ott, E.* 9, 378.
- Porphyrine. Konstitution und Spektrum. *Hellström, H.* 12, 353.
- Porzellan zur Zündung von Knallgas bei Minderdruck. *Alyea, H. N. und Haber, F.* 10, 193.
- Prädissoziationsspektren zur Bestimmung der Dissoziationswärme. *Herzberg, G.* 10, 189.
- Quantenausbeute bei der Photobromierung organischer Oxysäuren. *Ghosh, J. C. und Purkayastha, M.* 9, 128.
- bei der Photochlorierung des Methans. *Coehn, A. und Cordes, H.* 9, 1.
- bei der Photolyse des Silberchlorids. *Feldmann, P.* 12, 449.
- Quantennechanik und Adsorptionskatalyse. *Born, M. und Weisskopf, V.* 12, 206, 478.
- Quantensprünge, thermisch erregte, in festen Körpern. IV. *Simon, Fr. und Bergmann, R.* 8, 255.
- Quantentheorie der chemischen Kinetik. Monomolekulare Reaktionen. *Roginsky, S. und Rosenkewitsch, L.* 10, 47.
- Quantenzustände reaktionskinetisch aktivierter Moleküle. *Ölander, A.* 7, 311.
- Quarz zur Zündung von Knallgas bei Minderdruck. *Alyea, H. N. und Haber, F.* 10, 193.
- Quecksilber. Reaktion angeregter Atome mit Wasserstoff und mit Wasser. *Beutler, H. und Rabinowitsch, E.* 8, 403.
- Quecksilber-(2)-bromid. Hochverdünnte Flammen. $\text{Na} + \text{HgBr}_2$. *Ootuka, H.* 7, 407.
- Optische Dissoziation. *Jung, G. und Ziegler, W.* 10, 86.
- Raman-Effekt an Lösungen. *Braune, H. und Engelbrecht, G.* 10, 1.
- Ultraviolettabsorption in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. *Lederle, E.* 10, 121.
- Quecksilber-(2)-chlorid. Raman-Effekt an Lösungen. *Braune, H. und Engelbrecht, G.* 10, 1.
- Quecksilberdampf. Oxydation am glühenden Platin. *Okayama, Y.* 6, 355.
- Quecksilberhalogenide, gasförmige. Bildungswärmen. *Sponer, H.* 11, 425.
- Optische Dissoziation. *Kondratjew, V.* 11, 470.
- Quecksilberhydrid. Rotationen. *Beutler, H. und Rabinowitsch, E.* 8, 403.
- Quecksilber-(2)-jodid. Ultraviolettabsorption in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. *Lederle, E.* 10, 121.
- Radioaktive Beschläge. Verhalten beim Erhitzen. *Seith, W. und Aten jr., A. H. W.* 10, 296.
- Radium E. Eichung von Präparaten in „Radiumäquivalenten“. *Walling, E.* 7, 74.

- Radiumäquivalente. Eichung von *RaE*-Präparaten in . Walling, E. 7, 74.
- Radiumzerfallsprodukt mit durchdringender γ -Strahlung. Existenz. Erbacher, O. und Käding, H. 6, 368.
- Raman-Effekt in Salzlösungen. II. Braune, H. und Engelbrecht, G. 11, 409.
- der Cyangruppe. Petrikaln, A. und Hochberg, J. 8, 440.
- an Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$. Braune, H. und Engelbrecht, G. 10, 1.
- Ramie-Einzelfaser. Texturbestimmung mit der Röntgenmikromethode. Eckling, K. und Kratky, O. 10, 368.
- Raumgitter. Monoklines Selen (I. Modifikation). Halla, F. u. a. 11, 455.
- der Mischkristalle vom Typus des γ -Schwefels (Typus A nach Groth). Halla, F. u. a. 12, 377.
- Reaktion, Rotation, Wärmetönung und Wirkungsquerschnitt bei chemischen Elementarprozessen. Beutler, H. und Rabinowitsch, E. 8, 231.
- angeregter Quecksilberatome mit Wasserstoff und mit Wasser. Beutler, H. und Rabinowitsch, E. 8, 403.
- bimolekulare. Berechnung der Aktivierungsenergie. Eyring, H. 7, 244.
- — Aktivierungsenergie. Schumacher, H.-J. 8, 218.
- chemische. Beiträge zur Deutung einfacher —. Mecke, R. 7, 108.
- periodische, im homogenen System. Theorie. Skrabal, H. 6, 382.
- Rechenregel für Kettenreaktionen. Schwab, G.-M. 8, 141.
- Reflexion von Metallatomen an Oberflächen. Veszi, G. 11, 211.
- Reibung, innere, starker Elektrolyte. Falkenhagen, H. und Dole, M. 6, 159.
- — Einfluss der molekularen Anziehungskräfte auf — von Gasgemischen. Jung, G. und Schmick, H. 7, 130.
- Reversion von Hydratecellulose in natürliche Cellulose. Hess, K. u. a. 7, 1.
- Resonanz. Austausch von Energie und Elektronen zwischen neutralen Teilchen in der — bei Stößen 2. Art. Beutler, H. und Eisenschimmel, W. 10, 89.
- K-Röntgenabsorptionsspektrum von Chlor in raumisomeren organischen Verbindungen. Stelling, O. 7, 325.
- Röntgenelektronenröhren, technische. Prüfung der Spektren auf Reinheit. Jahr, K. F., Schneider, F. A. und Winkel, A. 6, 256.
- Röntgen-Faserdiagramm. Trimethylcellulose und Triacetylcellulose. II. Hess, K. und Trogus, C. 9, 160.
- Röntgenhistologische Untersuchungen. I. Texturbestimmung an Ramie-Einzelfasern mit der Röntgen-Mikromethode. Eckling, K. und Kratky, O. 10, 368.
- Röntgen-Mikromethode zur Texturbestimmung an Ramie-Einzelfasern. Eckling, K. und Kratky, O. 10, 368.
- Röntgenanalyse. Kupfer Manganlegierungen. Persson, E. 9, 25.
- Nickel—Wismut. Hagg, G. und Funke, G. 6, 272.
- Röntgendiagramm. Kollagen (Faserperiode). Herzog, R. O. und Jancke, W. 12, 228.
- Papier aus Cellulosematerialien. II. Hess, K. und Trogus, C. 9, 169.
- Trinitrocellulose. Trogus, C. und Hess, K. 12, 268.
- Röntgenographische Strukturereforchung des Gelatinemicells. Herrmann, K. u. a. 10, 371.
- Untersuchungen. Cellulosederivate. IV. Trogus, C. und Hess, K. 6, 1.
- — — VI. Nitrocellulose. Trogus, C. u. a. 7, 17.

- Röntgenographische Untersuchungen. Cellulosederivate. VIII. Alkalicellulosen. Hess, K. und Trogus, C. 11, 381.
- — — IX. Trogus, C. und Hess, K. 12, 268.
- — Kupferamalgame. Kato, N. 6, 27.
- — Mercerisation. v. Susich, G. und Wolff, W. W. 8, 221.
- — Nitride des Eisens. Hägg, G. 8, 455.
- Rhombische Mischkristalle aus Schwefel und Selen. Halla, F. und Bosch, F. X. 10, 149.
- — System Eisen—Mangan. Öhman, E. 8, 81.
- — im System Schwefel—Selen. II. Raumgitter des monoklinen Selen (I. Modifikation). Halla, F. u. a. 11, 455.
- — im System Schwefel—Selen. III. Das Raumgitter der Mischkristalle vom Typus des γ -Schwefels (Typus A nach Groth). 12, 377.
- Röntgenometrische Methoden zur Bestimmung des Polymerisationsgrades einiger Modifikationen des Polyoxymethylens. Ott, E. 9, 378.
- Röntgenreaktionen. Mechanismus. Cronheim, G. und Günther, P. 9, 201.
- Röntgenspektren. Prüfung auf Reinheit. Jahr, K. F., Schneider, F. A. und Winkel, A. 6, 256.
- Röntgenspektroskopische Untersuchungen. Chlorosalze. Stelling, O. und Olsson, F. 7, 210.
- Röntgenstrahlen. Energieausbeute der Zersetzung von Chloroform durch —. Cronheim, G. und Günther, P. 9, 201.
- Röntgenuntersuchung der Hydride von Titan, Zirkonium, Vanadin und Tantal. Hägg, G. 11, 433.
- Methylcellulose. Mark, H. und v. Susich, G. 9, 157.
- über Wolfram- und Molybdännitride. Hägg, G. 7, 339.
- Rotation von HgH . Beutler, H. und Rabinowitsch, E. 8, 403.
- Wärmetönung und Wirkungsquerschnitt der Reaktion bei chemischen Elementarprozessen. Beutler, H. und Rabinowitsch, E. 8, 231.
- Rotationsdispersion. Messung und Deutung bei einfachen Stoffen. Kuhn, W. und Braun, E. 8, 281.
- Rubidiumazid. Kristallstruktur und Schlagempfindlichkeit. Günther, P. u. a. 6, 459.
- Kristallstruktur. Pauling, L. 8, 326. Günther, P. und Rosbaud, P. 8, 329.
- Salzlösungen. Raman-Effekt. II. Braune, H. und Engelbrecht, G. 11, 409.
- Sauerstoff, atomarer. Gasreaktionen. Hardeck, P. und Kopsch, U. 12, 327.
- Dissoziationsarbeit. Kondratjew, V. 7, 70.
- Dissoziationswärme. Herzberg, G. 10, 189.
- Entzündungsgrenze des Gemisches $2H_2 + O_2$ und $2CO + O_2$. Kopp, D. u. a. 6, 307.
- Verbrennung mit Schwefelkohlenstoff. Thompson, H. W. 10, 273.
- Schlagempfindlichkeit und Kristallstruktur von Rubidiumazid und Bariumazid. Günther, P. u. a. 6, 459.
- Schmelzkurve. Helium. Simon, Fr. u. a. 6, 62.
- Wasserstoff, Neon, Stickstoff und Argon. Simon, Fr., Ruhemann, M. und Edwards, W. A. M. 6, 331. 7, 80.
- Schwefel. Dissoziationsarbeit. Kondratjew, V. 7, 70.
- Wertigkeit in Dithionathen. Stelling, O. 7, 157.

- Schwefelkohlenstoff. Verbrennung mit Sauerstoff. *Thompson, H. W.* 10, 273.
- Schwefel Selen. Rhombische Mischkristalle, röntgenographische Untersuchung. *Halla, F. und Bosch, F. X.* 10, 149.
- γ-Schwefel (Typus A nach *Groth*). Raumgitter. *Halla, F. u. a.* 12, 377.
- Schwefelverbindungen, organische. Dipolmoment. *Bergmann, E. u. a.* 10, 397.
- Schumann-Gebiet. Absorption des dampfförmigen Acetons im —. *Scheibe, G. und Linström, C. F.* 12, 387.
- Schpurpur. Farbanpassung. *Weigert, F. und Nakashima, M.* 7, 25.
- Seidenfibroin. III. *Kratky, O. und Kuriyama, S.* 11, 363.
- Selen, monoklines (I. Modifikation). Raumgitter. *Halla, F. u. a.* 11, 455.
- Selen Schwefel. Rhombische Mischkristalle, röntgenographische Untersuchung. *Halla, F. und Bosch, F. X.* 10, 149.
- Sensibilisierte (photochemische) Oxydation von Wasserstoff bei normaler Temperatur. *Klinkhardt, H. und Frankenburger, W.* 8, 138.
- Silber, Diffusion von Gold in —. *Jost, W.* 9, 73.
- Silber—Antimonlegierungen. Struktur. *Raeder, M. G.* 6, 40.
- Silberchlorid. Photolyse. *Feldmann, P. und Stern, A.* 12, 467.
- Quantenausbeute der Photolyse. *Feldmann, P.* 12, 449.
- Silberjodid Kupfer(I)jodid. Kristallstruktur. *Lunde, G. und Rosbaud, P.* 6, 115.
- Silicatsystem, auf Kristallstruktur basierend. v. *Náray-Szabó, St.* 9, 356.
- Spaltungsreaktionen. Zur Kenntnis heterogener — II. *Dohse, H.* 6, 343.
- III. Methanolzerfall an Zinkoxyd. *Dohse, H.* 8, 159.
- Spezifische Wärme. Chlor. *Partington, J. R.* 7, 319. *Eucken, A.* 7, 324.
- des Stickoxyduls, Ammoniaks und Fluorwasserstoffs von 10° abs. aufwärts. *Clusius, K. u. a.* 8, 427.
- Wasserdampf bei hohen Temperaturen. *Wohl, K. und v. Elbe, G.* 6, 78.
- Spektrum des Bromwasserstoffs. *Weizel, W. u. a.* 10, 459.
- und Konstitution der Porphyrine. *Hellström, H.* 12, 353.
- Stabilisierungsvorgang. Trinitrocellulose. *Trogus, C. und Hess, K.* 12, 268.
- Stabilitätsverhältnisse der ausgezeichneten sowie der untergeordneten Konfigurationen. *Richter, A. F.* 6, 111.
- Stereochemie des Kohlenstoffs. Bedeutung von Dipolmessungen. *Bergmann, E. und Engel, L.* 8, 111. *Bergmann, E. u. a.* 10, 397.
- Stereoisomere Hydrobenzoin. Dipolmoment. *Weissberger, A. und Sängewald, R.* 12, 399.
- Stickoxydul. Spezifische Wärme von 10° abs. aufwärts. *Clusius, K. u. a.* 8, 427.
- Thermischer Zerfall. *Volmer, M. und Kummerow, H.* 9, 141.
- Thermischer Zerfall zwischen 1 und 10 Atm. *Nagasako, N. und Volmer, M.* 10, 414.
- Thermische Zersetzung. *Hinshelwood, C. N.* 10, 157.
- Zerfall an glühendem Platin. *Cassel, H. und Glückauf, E.* 9, 427.
- Wirkungsweise von Mischkatalysatoren beim Zerfall. *Schwab, G.-M. und Schultes, H.* 9, 265.
- Stickstoff, aktiver. Nachweis seiner Bestandteile und Erzeugungsbedingungen. *Bay, Z. und Steiner, W.* 9, 93.
- Eigenschaften der Phasen in binären Systemen mit Übergangselementen. *Hägg, G.* 6, 221.

- Stickstoff. Schmelzkurve. *Simon, Fr. u. a.* **6**, 331. **7**, 80.
- Stickstoffdioxid. Einfluss auf die Explosionstemperatur von H_2-O_2 -Gemischen. *Schumacher, H.-J.* **10**, 7.
- Stickstoffisotop der Masse 15. *Herzberg, G.* **9**, 43.
- Stilbendichloride, stereoisomere. Dipolmomente. *Weissberger, A. und Sängewald, R.* **9**, 133.
- Stöße zweiter Art. Austausch von Energie und Elektronen zwischen neutralen Teilchen in der Resonanz. *Beutler, H. und Eisenschimmel, W.* **10**, 89.
- γ -Strahlung. Existiert ein bisher unbekanntes Radiumzerfallsprodukt mit durchdringender —? *Erbacher, O. und Käding, H.* **6**, 368.
- Strontiumfluorid— CaF_2 . Mischkristallreihe. *Rumpf, E.* **7**, 148.
- Struktur. B-Cellulose. *Eggert, J. und Luft, F.* **7**, 468.
- chinoider Verbindungen und chinhydronartiger Molekülverbindungen. *Hertel, E. und Römer, G. H.* **11**, 90.
- einer organischen Molekülverbindung. *Hertel, E. und Kleu, H.* **11**, 59.
- organischer Molekülverbindungen mit zwei- und eindimensionalem Abwechslungsprinzip. *Hertel, E. und Römer, G. H.* **11**, 77.
- von Nickeloberflächen. *Schwab, G.-M. und Rudolph, L.* **12**, 427.
- Struktur analogien der binären Legierungen von Übergangselementen mit Zn, Cd und Al. *Ekman, W.* **12**, 57.
- Strukturbestimmung. Halogenide AX_4 . *Hansen, H.* **8**, 1.
- Strukturerforschung. röntgenographische, des Gelatinemicells. *Herrmann, K. u. a.* **10**, 371.
- Substitutionsverbindung. Kristallstruktur. *Hertel, E. und Schneider, K.* **12**, 109.
- Substitutionsvorgänge bei der Photobromierung von organischen Verbindungen. Unterschied von Additionsvorgängen. *Ghosh, J. C. und Purkayastha, R. M.* **9**, 154.
- Symmetrie und chemische Affinität. *Kapustinsky, A.* **8**, 72.
- Tantalhydride. Röntgenuntersuchung. *Hägg, G.* **11**, 433.
- Tautomerie und verwandte Erscheinungen im Lichte der Elektronentheorie der Valenz. *Kowarski, L.* **9**, 173.
- Temperaturabhängigkeit katalytisch beschleunigter Folgereaktionen. *Dohse, H.* **12**, 364.
- Tetrachlorkohlenstoff. Photochemische Reaktion von Äthylenjodid und Jod in —. *Schumacher, H.-J. und Wüg, E. O.* **11**, 45.
- Texturbestimmung an Ramie-Einzelfasern mit der Röntgenmikromethode. *Eckling, K. und Kratky, O.* **10**, 368.
- Thermisch erregte Quantensprünge in festen Körpern. IV. Messung der thermischen Ausdehnung im Gebiet der Anomalie. *Simon, Fr. und Bergmann, R.* **8**, 255.
- Thermische Zersetzung von Stickoxydul. *Hinshelwood, C. N.* **10**, 157.
- Thermischer Chlormonoxydzerfall. *Beaver, J. J. und Stieger, G.* **12**, 93.
- Ozonzerfall. *Schumacher, H.-J. und Sprenger, G.* **11**, 38.
- und photochemischer Ozonzerfall. *Riesenfeld, E. H. und Wassmuth, E.* **8**, 314.
- Zerfall des Nitrylchlorids. *Schumacher, H.-J. und Sprenger, G.* **12**, 115.
- Zerfall des Stickoxyduls zwischen 1 und 10 Atm. *Nagasako, N. und Volmer, M.* **10**, 414.

- Thermokraft, Thermolyse und Ionenbeweglichkeit in festen Salzen und Mischkristallen. *Reinhold, H.* **11**, 321.
- Thermolyse, Thermokraft und Ionenbeweglichkeit in festen Salzen und Mischkristallen. *Reinhold, H.* **11**, 321.
- Topochemie der Kontaktkatalyse. V. *Schwab, G.-M.* und *Rudolph, L.* **12**, 427.
- Titanhydride. Röntgenuntersuchung. *Hägg, G.* **11**, 433.
- Triacetylcellulose. Röntgenfaserdiagramm. II. *Hess, K.* und *Trogus, C.* **9**, 160.
- Tribrombenzole, sym., Derivate. Orthoeffekt des Dipolmoments. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* **12**, 79.
- Trichlorbenzole, sym., Derivate. Orthoeffekt des Dipolmoments. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* **12**, 79.
- Trimethylcellulose. Röntgenfaserdiagramm. II. *Hess, K.* und *Trogus, C.* **9**, 160.
- Trinitrocellulose. Röntgendiagramm. *Trogus, C.* und *Hess, K.* **12**, 268.
- Trinitrophloroglucin. Kristallstruktur. *Hertel, E.* und *Schneider, K.* **12**, 139.
- Trinitroresorcin. Kristallstruktur. *Hertel, E.* und *Schneider, K.* **12**, 139.
- Trocknung. Einfluss auf Photolyse des Kohlendioxyds. *Coehn, A.* und *Spitta, Th.* **9**, 401.
- Überführungszahlen fester Körper. Neue Bestimmungsmethode. *Jost, W.* und *Schweitzer, H.* **10**, 159.
- Übergangselemente. Binäre Legierungen mit Zn, Cd und Al. Strukturanalogien. *Ekman, W.* **12**, 57.
- Eigenschaften der Phasen in binären Systemen mit Bor, Kohlenstoff und Stickstoff. *Hägg, G.* **6**, 221.
- Hydride, Boride, Carbide und Nitride. Gesetzmässigkeiten im Kristallbau. *Hägg, G.* **12**, 33.
- Überhitzbarkeit von Kristallkeimen. *Bloch, R.* u. a. **12**, 415.
- Ultraviolett, kurzwelliges. Absorption des Carbonylchromophors. *Ley, H.* und *Arends, B.* **12**, 132.
- Messung des Zirkulardichroismus im —. *Kuhn, W.* und *Braun, E.* **8**, 445.
- Ultraviolette Strahlung und heterogene Katalyse. *Balandin, A. A.* **9**, 319.
- Ultraviolettabsorption. Alkali- und Erdalkalihalogenuide, Zinkjodid, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Quecksilberbromid, Quecksilberjodid in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. *Lederle, E.* **10**, 121.
- Hydroxylion. *Ley, H.* und *Arends, B.* **6**, 240.
- und Dipolmomente organischer Moleküle. *Donle, H. L.* und *Volkert, G.* **8**, 60, 330.
- Uran. Halbwertszeit des U II. Gewichtsverhältnis der Isotopen U I und U II im Mischelement U. *Walling, E.* **10**, 467.
- Valenz. Elektronentheorie für Tautomerie u. ä. *Kowarski, L.* **9**, 173.
- Vanadinhydride. Röntgenuntersuchung. *Hägg, G.* **11**, 433.
- Verbindungen, feste. Mechanismus der Ionenleitung. *Jost, W.* **7**, 234.
- Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff. *Thompson, H. W.* **10**, 273.
- Veronal. Kristallstruktur. *Hertel, E.* **11**, 279.
- Verweilzeit von Metallatomen an Öflächen. *Veszi, G.* **11**, 211.

- Wachstum nichtpolarer Kristalle. *Stranski, I. N.* 11, 342.
- Wandkatalyse bei aktivem Wasserstoff. *r. Wartenberg, H. und Schultze, G.* 6, 261.
- Wärmetönung, Rotation und Wirkungsquerschnitt der Reaktion bei chemischen Elementarprozessen. *Beutler, H. und Rabinowitsch, E.* 8, 231.
- Wasser, Reaktion mit angeregten Quecksilberatomen. *Beutler, H. und Rabinowitsch, E.* 8, 403.
- Wasserdampf. Einfluss auf Wärmestrahlung explodierender Gasgemische. *Wohl, K. und v. Elbe, G.* 6, 78.
- Spezifische Wärme bei hohen Temperaturen. *Wohl, K. und v. Elbe, G.* 6, 78.
- Wasserstoff. Entzündungsgrenze des Gemisches $2H_2 + O_2$ und $2CO + O_2$. *Kopp, D. u. a.* 6, 307.
- Neues Bandensystem und seine Erzeugungsbedingungen. *Bay, Z. u. a.* 11, 351.
- Photochemisch sensibilisierte Oxydation bei normaler Temperatur. *Klinkhardt, H. und Frankenburger, W.* 8, 138.
- Photochemische Vereinigung mit Cl_2 bei niedrigen Drucken. *Trifonoff, A.* 6, 115.
- Photochemische Vereinigung mit Chlor. II. *Ichikawa, T.* 10, 299.
- Reaktion mit angeregten Quecksilberatomen. *Beutler, H. und Rabinowitsch, E.* 8, 403.
- Schmelzkurve. *Simon, Fr. u. a.* 6, 331. 7, 80.
- aktiver. II. Wandkatalyse. *r. Wartenberg, H. und Schultze, G.* 6, 261.
- — III. Bleiwasserstoff. *Schultze, G. und Müller, E.* 6, 267.
- Wasserstoffmodifikationen. Calorimetrische Bestimmung des Energieunterschieds. *v. Elbe, G. und Simon, Fr.* 6, 79.
- Wellenlänge. Einfluss auf photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod. *Schumacher, H.-J. und Stieger, G.* 12, 348.
- Wertigkeit des Schwefels in Dithionaten. *Stelling, O.* 7, 157.
- Wirkungsquerschnitt der Reaktionen angeregter Quecksilberatome mit Wasserstoff und mit Wasser. *Beutler, H. und Rabinowitsch, E.* 8, 403.
- Rotation und Wärmetönung der Reaktion bei chemischen Elementarprozessen. *Beutler, H. und Rabinowitsch, E.* 8, 231.
- Wismut—Nickel. Röntgenanalyse. *Hägg, G. und Funke, G.* 6, 272.
- Wolframnitride. Röntgenuntersuchung. *Hägg, G.* 7, 339.
- Zink. Binäre Legierungen mit Übergangselementen. Struktur analogien. *Ekman, W.* 12, 57.
- Zinkhalogenide, gasförmige. Bildungswärmen. *Sponer, H.* 11, 425.
- Zinkjodid. Ultraviolettabsorption in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. *Lederle, E.* 10, 121.
- Zinkorthostannat. Kristallstruktur. *Taylor, N. W.* 9, 241.
- Zinkorthotitanat. Kristallstruktur. *Taylor, N. W.* 9, 241.
- Zinkoxyd. Methanolzerfall an —. *Dohse, H.* 8, 159.
- Zirkondioxyd. Formen in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. *Cohn, W. M. und Tolksdorf, S.* 8, 331.
- Zirkonhydride. Röntgenuntersuchung. *Hägg, G.* 11, 433.
- Zirkulardichroismus im Ultraviolett. Messung. *Kuhn, W. und Braun, E.* 8, 445.
- Zündung von Knallgas durch Quarz oder Porzellan bei Minderdruck. *Alyea, H. N. und Haber, F.* 10, 193.

Autorenregister zu Band 6—12.

Jahreszahlen.

1929: Band 6. 1930: Band 7 bis 10. 1931: Band 11 und 12.

- Abitz, W.*, siehe *Herrmann, K.*, *Gerngross, O.* und —. 10, 371.
- Alexa, V.*, siehe *Rădulescu, D.*, — und *Bărbulescu, F.* 8, 365, 382, 395.
- Altya, H. N.* und *Haber, F.*, Über die Zündung von Knallgas durch Quarz oder Porzellan bei Minderdruck. 10, 193.
- Arends, B.*, siehe *Ley, H.* 6, 240. 12, 132.
- Aten, A. H. W. jr.*, siehe *Seith, W.* und —. 10, 296.
- Balandin, A. A.*, Osmium als Dehydrierungskatalysator für Dekahydronaphthalin. 9, 49.
- Heterogene Katalyse und ultraviolette Strahlung. 9, 319.
- Bay, Z.* und *Steiner, W.*, Über die Zusammensetzung des aktiven Stickstoffs. Nachweis seiner Bestandteile und Erzeugungsbedingungen. 9, 93.
- *Finkelnburg, W.* und *Steiner, W.*, Über ein neues Bandensystem des Wasserstoffs und seine Erzeugungsbedingungen. 11, 351.
- Beaver, J. J.* und *Stieger, G.*, Der thermische Chlormonoxydzerfall. 12, 93.
- Bemerkung der Redaktion zur Diskussion *Smekal—Jost*. 7, 243.
- Bennwitz, K.* und *Neumann, W.*, Über Impulsvorgänge am heterogenen Katalysator und die Möglichkeit des Nachweises von Kettenreaktionen. 7, 247.
- Bergmann, E.* und *Engel, L.*, Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 8, 111.
- und *Sándor, St.*, Die Dipolmomente der *o*-Dihalogenbenzole. 10, 106.
- Die Dipolmomente einiger organischer Schwefelverbindungen und verwandter Substanzen. III. Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 10, 397.
- Bergmann, R.*, siehe *Simon, Fr.* und —. 8, 255.
- Beutler, H.* und *Eisenschimmel, W.*, Über den Austausch von Energie und Elektronen zwischen neutralen Teilchen in der Resonanz bei Stößen zweiter Art. 10, 89.
- und *Rabinowitsch, E.*, Über die Beziehung zwischen Rotation, Wärmetönung und Wirkungsquerschnitt der Reaktion bei chemischen Elementarprozessen. 8, 231.
- Über die Reaktionen angeregter Quecksilberatome mit Wasserstoff und mit Wasser (unter besonderer Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte der Reaktionen und der Rotationen des gebildeten *HgH*). 8, 403.
- Zum Nachweis der Energieanreicherung in Elementarprozessen. 6, 233.
- Bhatnagar, S. S.* und *Mathur, K. G.*, Die Chemiluminescenz der Antimonhalogenide. 9, 229.
- Binkle, H. E.*, siehe *Weizel, W.*, *Wolff, H. W.* und —. 10, 459.
- Block, R.*, *Brings, Th.* und *Kuhn, W.*, Über das Problem der Überhitzbarkeit von Kristallkeimen. 12, 415.

- Bode, H., Über die Lichtbrechung der Alkalihydride. 6, 251.
- Bodenstein, M., Der Mechanismus der Oxydation von Acetaldehyd und von Kohlenwasserstoffen. 12, 151.
- Ein fettfreies Glasventil. 7, 387.
- und Unger, W., Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Sauerstofffreie Gase. 11, 253.
- Bonhoeffer, K. F. und Farkas, A., Über die Parawasserstoffumwandlung an Platin. Ein Zusammenhang zwischen Katalyse und Akkomodation. 12, 231.
- Born, M. und Weisskopf, F., Quantenmechanik und Adsorptionskatalyse. 12, 206, 478.
- Bosch, F. X., siehe Halla, F. und —. 10, 149.
- siehe Halla, F., — und Mehl, E. 11, 455.
- siehe Halla, F., Mehl, E. und —. 12, 377.
- Braun, E., siehe Kuhn, W. und —. 8, 281, 445. 9, 426.
- Braun, H. und Engelbrecht, G., Über den Raman-Effekt an Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$. 10, 1.
- — Über den Raman-Effekt in Salzlösungen. II. 11, 409.
- Briegleb, G., siehe Wolf, K. L., — und Stuart, H. A. 6, 163.
- Die polaren Eigenschaften der ($COOH$)-Gruppe in einigen organischen Fettsäuren und in der Benzoesäure (Dipolmoment, Assoziation, Löslichkeit und elektrochemisches Verhalten). 10, 205.
- Brings, Th., siehe Bloch, R., — und Kuhn, W. 12, 415.
- Broch, E., Die Kristallstruktur von Kaliumperhenat. 6, 22.
- Bursian, F. und Sorokin, V., Anwendung der Diffusionsgleichung auf die Theorie der Kettenreaktionen. 12, 247.
- Butkow, K., Über den Einfluss der Art der chemischen Bindung auf die Eigenschaften polarer Moleküle im Dampfzustand. 12, 369.
- Cameron, H. K., siehe Wulff, P. und —. 10, 347.
- Cassel, H. und Glückauf, E., Über den Zerfall von Stickoxydul am glühenden Platin. 9, 427.
- Clusius, K., Hiller, K. und Faughen, J. V., Über die spezifische Wärme des Stickoxyduls, Ammoniaks und Fluorwasserstoffs von 10° abs. aufwärts. 8, 427.
- und Teske, W., Dampfdruck und Dampfdruckkonstante des Kohlenoxyds. 6, 135.
- Coehn, A. und Cordes, H., Die Quantenausbeute bei der Photochlorierung des Methans. 9, 1.
- und Spitta, Th., Der Einfluss der Trocknung auf die Photolyse des Kohlendioxyds. 9, 401.
- Cohn, W. M. und Tolksdorf, S., Die Formen des Zirkondioxyds in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. 8, 331.
- Cordes, H., siehe Coehn, A. und —. 9, 1.
- Cronheim, G. und Günther, P., Die Energieausbeute bei der Zersetzung von Chloroform durch Röntgenstrahlen und der Mechanismus dieser und ähnlicher Röntgenreaktionen. 9, 201.

- Dehlinger, U.*, Über den Einbau von Gasatomen in Kristallgitter. **6**, 127.
- Diamond, H.* und *Fromherz, H.*, Über die Lichtabsorption der Erdalkalihalogenide in wässrigen Lösungen. **9**, 289.
- Dohse, H.*, Über die Temperaturabhängigkeit katalytisch beschleunigter Folge-reaktionen. **12**, 364.
- Zur Kenntnis heterogener Spaltungsreaktionen. II. **6**, 343.
- Zur Kenntnis heterogener Spaltungsreaktionen. III. Der Methanolzerfall an Zinkoxyd. **8**, 159.
- Dole, M.*, siehe *Falkenhagen, H.* **6**, 159.
- Donle, H. C.* und *Volkert, G.*, Dipolmomente und Ultraviolettabsorption organischer Moleküle. **8**, 60, 330.
- und *Wolf, K. L.*, Dipolmomente einiger Alkohole und Ester. **8**, 55.
- Dunkel, M.*, Die Elektronenanordnung in den häufigsten organischen Bindungen. **10**, 434.
- Zur Systematik der Grundzustände der Moleküle. **7**, 81.
- Dziengel, K.*, siehe *Hess, K.*, *Trogus, C.*, *Osswald, Wa.* und —. **7**, 1.
- Eckling, K.* und *Kratky, O.*, Röntgenhistologische Untersuchungen. I. Texturbestimmung an Ramie-Einzelfasern mit Hilfe der Röntgenmikromethode. **10**, 368.
- Edwards, W. A. M.*, siehe *Simon, Fr.*, *Ruhemann, M.* und —. **6**, 62, 331. **7**, 80.
- Eggert, J.* und *Luft, F.*, Zur Struktur der B-Cellulose. **7**, 468.
- Eisenschimmel, W.*, siehe *Beutler, H.* und —. **10**, 89.
- Ekman, W.*, Strukturanalogien der binären Legierungen von Übergangselementen mit Zn, Cd und Al. **12**, 57.
- v. Elbe, G.*, siehe *Wohl, K.* **6**, 78.
- und *Simon, Fr.*, Calorimetrische Bestimmung des Energieunterschieds der beiden Wasserstoffmodifikationen. **6**, 79.
- Engel, L.*, siehe *Bergmann, E.* und —. **8**, 111.
- siehe *Bergmann, E.*, — und *Sándor, St.* **10**, 106, 397.
- Engelbrecht, G.*, siehe *Braune, H.* und —. **10**, 1. **11**, 409.
- Erbacher, O.* und *Käding, H.*, Existiert ein bisher unbekanntes kurzlebige Radiumzerfallsprodukt mit durchdringender γ -Strahlung? **6**, 368.
- Eucken, A.*, Erwiderung auf die voranstehenden Bemerkungen des Herrn *J. Riddick Partington*. **7**, 324.
- Eyring, H.*, Berechnung der Aktivierungsenergie bimolekularer Reaktionen. **7**, 244.
- und *Polanyi, M.*, Über einfache Gasreaktionen. **12**, 279.
- Falkenhagen, H.* und *Dole, H.*, Das Wurzelgesetz der inneren Reibung starker Elektrolyte. **6**, 159.
- Farkas, A.*, siehe *Bonhoeffer, K. F.* und —. **12**, 231.
- Über die thermische Parawasserstoffumwandlung. **10**, 419.
- Feldmann, P.*, Über die Quantenausbeute bei der Photolyse des Silberchlorids. **12**, 449.
- und *Stern, A.*, Zur Photolyse des Silberchlorids. **12**, 467.
- Finkelnburg, W.*, siehe *Bay, Z.*, — und *Steiner, W.* **11**, 351.
- Fischer, U.*, Zur Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle bei tiefen Temperaturen. **8**, 207.

- Frankenburger, W.*, siehe *Klinkhardt, H.* und —. 8, 138.
— und *Zimmermann, W.*, Gasraumleuchten bei heterogener Reaktion. 10, 238.
Freidenhagen, K. und *Muske, F.*, Die Dielektrizitätskonstante der gasförmigen Blausäure und ihr Dipolmoment. 10, 142.
Fromherz, H., siehe *Diamond, H.* 9, 289.
— und *Menschick, W.*, Über die Lichtabsorption der Alkalihalogenide in wässrigen Lösungen. 7, 439.
Frommer, L. und *Polanyi, M.*, Über ein Gasraumleuchten bei einer heterogenen Reaktion. 6, 371.
Funke, G., siehe *Hägg, G.* 6, 272.
- Georgescu, A.*, siehe *Rdulescu, D.* und —. 8, 370.
Gerling, H., Der lichtelektrische Effekt des Aluminiums und der Legierungen des Aluminiums mit Quecksilber. 11, 1.
Gerngross, O., siehe *Herrmann, K.*, — und *Abitz, W.* 10, 371.
Ghosh, J. C., siehe *Purkayastha, R. M.* und —. 7, 276, 285.
— und *Purkayastha, R. M.*, Die Unterschiede im Mechanismus von Additions- und Substitutionsvorgängen bei der Photobromierung organischer Verbindungen. 9, 154.
— — Über die Quantenausbeute bei der Photobromierung organischer Oxyssäuren in ihrer Abhängigkeit von der Frequenz des anregenden Lichtes. 9, 128.
Glückauf, E., siehe *Cassel, H.* und —. 9, 427.
Goldmann, F. und *Rupp, E.*, Passivierung von Metalloberflächen durch auftreffende Elektronen. 8, 180.
Gore, H. K., siehe *Kuhn, W.* und —. 12, 389.
Gross, P., Über den Aussalzeffekt an Dichloräthanen und Dichlorpropanen. 6, 215.
v. Gross, A., Die Basis der chemischen Atomgewichte. Ein Vorschlag. 10, 395.
Günther, P., siehe *Cronheim, G.* 9, 201.
— und *Rosbaud, P.*, Zur vorstehenden Erwiderung von *Pauling, L.* (S. 326). 8, 329.
— *Porger, J.* und *Rosbaud, P.*, Kristallstruktur und Schlagempfindlichkeit von Rubidiumazid und Bariumazid. 6, 459.
- Haber, F.*, siehe *Alyea, H. N.* und —. 10, 193.
Hägg, G., Eigenschaften der Phasen von Übergangselementen in binären Systemen mit Bor, Kohlenstoff und Stickstoff. 6, 221.
— Gesetzmässigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente. 12, 33.
— Kristallbau der Verbindung Fe_2B . 11, 152. 12, 413.
— Röntgenuntersuchungen über die Hydride von Titan, Zirkonium, Vanadin und Tantal. 11, 433.
— Röntgenuntersuchungen über die Nitride des Eisens. 8, 455.
— Röntgenuntersuchungen über Molybdän- und Wolframnitride. 7, 339.
— und *Funke, G.*, Röntgenanalyse des Systems Nickel—Wismut. 6, 272.
Halla, F. und *Bosch, F. X.*, Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel—Selen. I. Die rhombischen Mischkristalle aus Schwefel und Selen. 10, 149.

- Halla, F. und Bosch, F. X. und Mehl, E., Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel -Selen. II. Das Raumgitter des monoklinen Selen (I. Modifikation). **11**, 455.
- Mehl, E. und Bosch, F. X., Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel Selen. III. Das Raumgitter der Mischkristalle vom Typus des γ -Schwefels (Typus A nach Groth). **12**, 377.
- und Tandler, R., Notiz über die Kollagenfaser. **12**, 89.
- Hansen, M., Über Koordinationseigenschaften von Halogeniden in der Nähe der Flüchtigkeitsgrenze, mit Strukturbestimmung an Halogeniden AX_4 . **8**, 1.
- v. Hartel, H., Über die Geschwindigkeit der Reaktion von Natrium mit Halogenwasserstoffen. **11**, 316.
- und Polanyi, M., Über Atomreaktionen die mit Trägheit behaftet sind. **11**, 97.
- Harteck, P. und Kopsch, U., Gasreaktionen mit atomarem Sauerstoff. **12**, 327.
- Hassel, O. und Næshagen, E., Die Messung einiger Dipolmomente organischer Moleküle in benzolischer Lösung. **6**, 152.
- Dipolmessungen organischer Moleküle in Benzollösung. III. **6**, 441.
- Elektrische Momente organischer Moleküle. VI. „Orthoeffekt“ bei Derivaten des *p*-Dichlorbenzols, der symmetrischen Trichlor- und Tribrombenzole. **12**, 79.
- — Zur Temperaturabhängigkeit der elektrischen Momente „biegsamer“ Moleküle. **8**, 357.
- und Uhl, A. H., Über das gegenseitige Verhalten zweier polarer Molekülarten in benzolischer Lösung und über die praktische Verwendbarkeit von Dipolflüssigkeiten als Lösungsmittel bei der Bestimmung elektrischer Momente. **8**, 187.
- Hellström, H., Beziehungen zwischen Konstitution und Spektren der Porphyrine. **12**, 353.
- Herold, W. und Wolf, K. L., Bedeutung der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes für die Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen. **12**, 194.
- — Optische Untersuchungen am System Aldehyd—Alkohol. **12**, 165.
- Herrmann, K., Gerngross, O. und Abitz, W., Zur röntgenographischen Struktur- erforschung des Gelatinemicells. **10**, 371.
- Hertel, E., Additionszentren als Koordinationszentren. Die Kristallstruktur des Veronal. **11**, 279.
- (Mitbearbeitet von Schneider, K.), Nebenvalenz und Kristallbau. **7**, 188.
- und Klein, H., Die Struktur einer organischen Molekülverbindung. **11**, 59.
- und Römer, G. H., Der strukturelle Aufbau organischer Molekülverbindungen mit zwei- und eindimensionalem Abwechslungsprinzip. **11**, 77.
- Die Struktur chinoider Verbindungen und einer chinhydronartigen Molekülverbindung. **11**, 90.
- und Schneider, K., Polymerisation im Kristallgitter. Kristallstruktur von Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin. **12**, 139.
- — Vergleiche der Kristallstrukturen einer Additionsverbindung und einer Substitutionsverbindung. **12**, 109.
- Herzberg, G., Das Stickstoffisotop der Masse 15. **9**, 43.
- Zur Bestimmung von Dissoziationswärmen aus Prädissoziationsspektren und die Dissoziationswärme von O_2 . **10**, 189.
- und Scheibe, G., Über die Absorptionsspektren der dampfförmigen Methylhalogenide und einiger anderer Methylverbindungen im Ultraviolett und Schumann-Gebiet. **7**, 390.

Herzog, R. O., Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeit. **10**, 337.

— und *Jancke, W.*, Notiz über das Röntgendiagramm des Kollagens (Faserperiode). **12**, 228.

Hess, K., siehe *Trogus, C.* **6**, 1. **12**, 268.

— siehe *Trogus, C.*, — und *Katz, J. R.* **7**, 17.

und *Trogus, C.*, Zur Kenntnis des Röntgen-Faserdiagrammes von Trimethylcellulose und von Triacetylcellulose. **9**, 160.

Zur Kenntnis des Röntgendiagrammes von Papier. Höhere Orientierung bei Cellulosematerialien. II. **9**, 169.

Zur Kenntnis der Alkalicellulosen (Röntgenographische Untersuchung an Cellulosederivaten. VIII.). **11**, 381.

Osswald, W. und *Dezengel, K.*, Über die Beziehung von Acetylcellulose I zu Acetylcellulose II und über die Reversion von Hydratcellulose in natürliche Cellulose. **7**, 1.

Heyde, U., siehe *Schwab, G.-M.* und —. **8**, 147.

Hiller, K., siehe *Clusius, K.*, — und *Vaughen, J. V.* **8**, 427.

Hinshelwood, C. N., Eine Bemerkung über die thermische Zersetzung des Stickoxyduls. **10**, 157.

Hochberg, J., siehe *Petrikaln, A.* und —. **8**, 440.

Ichikawa, T., Die photochemische Vereinigung von Chlor und Wasserstoff. II. **10**, 299.

Jahr, K. F., *Schneider, F. A.* und *Winkel, A.*, Die Prüfung der Spektren zweier technischer Röntgenelektronenröhren auf ihre Reinheit. **6**, 256.

Jander, W., siehe *Herzog, R. O.* und —. **12**, 228.

Jost, W., Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei gutleitenden festen Elektrolyten. **6**, 210.

— Über den Platzwechselmechanismus in festen Körpern. Die Diffusion von Gold in Silber. **9**, 73.

— Zum Mechanismus der Ionenleitung in „gutleitenden festen Verbindungen“. **6**, 88. **7**, 234.

— und *Schweitzer, H.*, Eine neue Methode zur Bestimmung der Überföhrungszahlen fester Körper. (Vorläufige Mitteilung.) **10**, 159.

Jung, G. und *Schmick, H.*, Der Einfluss der molekularen Anziehungskräfte auf die innere Reibung von Gasgemischen. **7**, 130.

— und *Ziegler, W.*, Die optische Dissoziation des Quecksilber-2-bromids. **10**, 86.

Käding, H., siehe *Erbacher, O.* **6**, 368.

Kapustinsky, A., Chemische Affinität und die Prinzipien der Symmetrie. **8**, 72.

Katoh, N., Röntgenographische Untersuchung der Kupferamalgame. **6**, 27.

Katz, J. R., siehe *Trogus, C.*, *Hess, K.* und —. **7**, 1.

Klemm, W., Gitterenergie und Bindungszustand. **12**, 1.

Kleu, H., siehe *Hertel, E.* und —. **11**, 59.

Klinkhardt, H. und *Frankenburger, W.*, Über die photochemisch sensibilisierte Oxydation des Wasserstoffs bei normaler Temperatur. **8**, 138.

Knopf, E., siehe *Kuhn, W.* und —. **7**, 292.

- Kondratjew, V., Die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffs und des Schwefels. 7, 70.
— Die optische Dissoziation der Quecksilberhalogenide. 11, 470.
- Kopp, D., Kowalsky, A., Sagulin, A. und Semenov, N., Entzündungsgrenze des Gemisches $2H_2 + O_2$ und $2CO + O_2$. 6, 307.
- Kopsch, U., siehe Hardeck, P. und —. 12, 327.
- Kowalsky, A., siehe Kopp, D., —, Sagulin, A. und Semenov, N. 6, 307.
— Die Entzündung von Knallgas durch elektrische Funken. 11, 56.
- Kowarski, L., Tautomerie und verwandte Erscheinungen im Lichte der Elektronentheorie der Valenz. 9, 173.
- Kratky, O., siehe Eckling, K. und —. 10, 368.
— und Kuriyama, S., Über Seidenfibroin. III. 11, 363.
- Kuhn, W., siehe Bloch, R., Brings, Th. und —. 12, 415.
— und Braun, E., Gestalt optischer Absorptionsbanden bei Lösungen. 9, 426.
— — Messung des Zirkulardichroismus im Ultraviolett. 8, 445.
— — Messung und Deutung der Rotationsdispersion einfacher Stoffe. 8, 281.
— und Gore, H. K., Überlagerung optischer Absorptionsbanden und ihre Erkennung durch die optische Aktivität. 12, 389.
— und Knopf, E., Darstellung optisch aktiver Stoffe mit Hilfe von Licht. 7, 292.
- Kuriyama, S., siehe Kratky, O. und —. 11, 363.
- Ladenburg, R. und Thiele, E., Neue Dampfdruckmessungen des Na und die Bestimmung seiner chemischen Konstante. 7, 161.
- Lederle, E., siehe Scheibe, G. 6, 247.
— Die Ultraviolettabsorption von Alkali- und Erdalkalihalogeniden, von Zinkjodid, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Quecksilber(2)bromid, Quecksilber(2)jodid in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen. 10, 121.
- Lewis, B. und Schumacher, H.-J., Die thermische Reaktion zwischen Brom und Ozon. 6, 423.
- Ley, H. und Arends, B., Die Absorption des Carbonylchromophors im kurzwelligen Ultraviolett. 12, 132.
— — Die Ultraviolettabsorption des Hydroxylions. 6, 240.
- Linström, C. F., siehe Scheibe, G. und —. 12, 387.
- London, F., Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte. 11, 222.
- Luft, F., siehe Eggert, J. 7, 468.
- Lunde, G. und Rosbaud, P., Über die Kristallstruktur der Mischkristallreihe $CuJ-AgJ$. 6, 115.
- Mark, H. und v. Susich, G., Röntgenographische Untersuchung an Methylcellulose. 9, 157.
- Maske, F., siehe Fredenhagen, K. und —. 10, 142.
- Mathur, K. G., siehe Bhatnagar, S. S. 9, 229.
- Mecke, R., Beiträge zur Deutung einfacher chemischer Reaktionen. 7, 108.
- Mehl, E., siehe Halla, F., Bosch, F. X. und —. 11, 455.
— siehe Halla, F., — und Bosch, F. X. 12, 377.
- Menschick, W., siehe Fromherz, H. und —. 7, 439.

- Meyer, L.*, Die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation, insbesondere von Stoffen mit frei drehbaren Gruppen. 8, 27.
- Müller, E.*, siehe *Schultze, G.* 6, 267.
- Næshagen, E.*, siehe *Hassel, O.* 6, 152, 441. 8, 357. 12, 79.
- Nagasaki, N.*, Über den Einfluss fremder Gase bei Gaszerfallsreaktionen. 11, 420.
- und *Volmer, M.*, Der thermische Zerfall des Stickoxyduls zwischen 1 und 10 Atm. 10, 414.
- Nakashima, M.*, siehe *Weigert, F.* 7, 25.
- r. Náráy-Szabó, St.*, Ein auf der Kristallstruktur basierendes Silicatsystem. 9, 356.
- Neumann, W.*, siehe *Bennewitz, K.* und —. 7, 247.
- Öhman, E.*, Röntgenographische Untersuchungen über das System Eisen—Mangan. 8, 81.
- Ölander, A.*, Die Quantenzustände reaktionskinetisch aktivierter Moleküle. 7, 311.
- Okayama, Y.*, Über die Oxydation des Quecksilberdampfes am glühenden Platin. 6, 355.
- Olsson, F.*, siehe *Stelling, O.* und —. 7, 210.
- Ootuka, H.*, Hochverdünnte Natriumflammen. $Na + Br_2$, $Na + HgBr_2$. 7, 407.
- Hochverdünnte Flammen von Kaliumdampf mit Halogenen. 7, 422.
- Osswald, W.*, siehe *Hess, K.*, *Trogus, C.*, — und *Dziengel, K.* 7, 1.
- Ott, E.*, Bestimmung des Polymerisationsgrades einiger Modifikationen des Polyoxy-methylens mit Hilfe röntgenometrischer Methoden. 9, 378.
- Paneth, F.*, Bemerkungen zu der Arbeit der Herren *Schultze, G.* und *Müller, E.* über Bleiwasserstoff. 7, 155.
- Partington, J. R.*, Bemerkungen zu einer Abhandlung von *Eucken* und *Hoffmann* über die spezifische Wärme des Chlors. 5, 442. 7, 319.
- Parts, A.*, Die Dipolmomente von Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid. 12, 323.
- Die Dipolmomente von Naphthalin und seinen Monohalogensubstitutionsprodukten. 10, 264.
- Über die Dipolmomente von Butylhaloiden. 7, 327.
- Über die Dipolmomente von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Halogenderivaten. 12, 312.
- Pauling, L.*, Über die Kristallstruktur des Rubidiumazids. 8, 326.
- Persson, E.*, Röntgenanalyse der Kupfer—Manganlegierungen. 9, 25.
- Petrikaln, A.*, Über den Einfluss des Gasdrucks auf die lichtelektrische Leitfähigkeit organischer Farbstoffe. 10, 9.
- und *Hochberg, J.*, Über den Raman-Effekt der Cyangruppe. 8, 440.
- Polanyi, M.*, siehe *Eyring, H.* und —. 12, 279.
- siehe *Frommer, L.* 6, 371.
- siehe *v. Hartel, H.* und —. 11, 97.
- Porger, J.*, siehe *Günther, P.*, — und *Rosbaud, P.* 6, 459.
- Purkayastha, R. M.*, siehe *Ghosh, J. C.* und —. 9, 128, 154.
- und *Ghosh, J. C.*, Die Reaktion zwischen Brom und organischen Oxyssäuren. I. Die Dunkelreaktion. 7, 276.
- — II. Die photochemische Reaktion. 7, 285.

- Rabinowitsch, E.*, siehe *Beutler, H.* 6, 233. 8, 231, 403.
- und *Thilo, E.*, Über die Grenze zwischen Ionen- und Atomverbindungen. 6, 284.
- Rădulescu, D.* und *Alexa, V.*, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Verbindungen. VI. Über die chromophoren Eigenschaften der Nitrogruppe und die Struktur ihres Resonators. 8, 382.
- Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren. VII. Zur Polarität der Nitrogruppe in den organischen Verbindungen und zur Frage der Existenz der Metachinoide. 8, 395.
- und *Brulescu, F.*, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore. IV. Bestimmung der Anzahl und der geometrischen Anordnung der Elektronen in einem Gemeinschaftsresonator. 8, 365.
- und *Georgescu, A.*, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Verbindungen. V. Faktoren, die die Verschmierung der charakteristischen Absorptionsbanden eines Gemeinschaftsresonators verursachen. 8, 370.
- Raeder, M. G.*, Struktur der Silber—Antimon-Legierungen. 6, 40.
- Reinhold, M.*, Über die Beziehungen zwischen Thermokraft, Thermolyse und Ionenbeweglichkeit in festen Salzen und Mischkristallen. 11, 321.
- Rice, O. K.*, Einige Bemerkungen über Energieaustausch innerhalb Molekülen und zwischen Molekülen bei Zusammenstoß. 7, 226.
- Richter, A. F.*, Über die Stabilitätsverhältnisse der ausgezeichneten sowie der untergeordneten Konfigurationen. 6, 111.
- Riesenfeld, E. H.* und *Wassmuth, E.*, Zum thermischen und photochemischen Ozonzerfall. 8, 314.
- Römer, G. H.*, siehe *Hertel, E.* und —. 11, 77, 90.
- Roginsky, S.* und *Rosenkewitsch, L.*, Zum Aufbau der Quantentheorie der chemischen Kinetik. Monomolekulare Reaktionen. 10, 47.
- Rosbaud, P.*, siehe *Günther, P.* und —. 8, 329.
- siehe *Günther, P.*, *Porger, J.* und —. 6, 459.
- siehe *Lunde, G.* 6, 115.
- Rosenkewitsch, L.*, siehe *Roginsky, S.* und —. 10, 47.
- Rudolph, L.*, siehe *Schwab, G.-M.* und —. 12, 427.
- Ruhemann, M.*, siehe *Simon, Fr.*, — und *Edwards, W. A. M.* 6, 62, 331. 7, 89.
- Rumpf, E.*, Über die Mischkristallreihe CaF_2 — SrF_2 . 7, 148.
- Rupp, E.*, siehe *Goldmann, F.* 8, 180.
- Sachse, H.*, Ferromagnetisches Fe_2O_3 als Modell zur Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus. 9, 83.
- Sängewald, R.*, siehe *Weissberger, A.* 9, 133. 12, 399.
- Sagulin, A.*, siehe *Kopp, D.*, *Kowalsky, A.*, — und *Semenoff, N.* 6, 307.
- Sandor, St.*, siehe *Bergmann, E.*, *Engel, L.* und —. 10, 106, 397.
- Schay, G.*, Hochverdünnte Flammen von Alkalimetalldämpfen mit Halogenwasserstoffen. 11, 291.
- Scheibe, G.*, siehe *Herzberg, G.* und —. 7, 390.
- Berichtigung zu 5, 355. 1926. 6, 249.

- Scheibe, G. und Lederle, E.*, Quantitative Beziehungen zwischen Dipoleigenschaften und der Verschiebung von Absorptionsbanden homöopolarer Moleküle in Lösungen. **6**, 247.
- und *Linström, C. F.*, Die Absorption des dampfförmigen Acetons im *Schumann*-Gebiet. **12**, 387.
- Schmick, H.*, siehe *Jung, G.* und —. **7**, 130.
- Schneider, F. A.*, siehe *Jahr, K. F.*, — und *Winkel, A.* **6**, 256.
- Schneider, K.*, siehe *Hertel, E.* und —. **7**, 188. **12**, 109, 139.
- Schottky, W.*, siehe *Wagner, C.* und —. **11**, 163.
- Schultes, H.*, siehe *Schwab, G.-M.* **9**, 265.
- Schultze, G.*, siehe *v. Wartenberg, H.* **6**, 261.
- und *Müller, E.*, Über aktiven Wasserstoff. III. Über Bleiwasserstoff. **6**, 267.
- Schumacher, H.-J.*, siehe *Lewis, B.* **6**, 422.
- Der Einfluss von NO_2 auf die Explosionstemperatur von H_2 — O_2 -Gemischen. **10**, 7.
- Über die Aktivierungsenergie bimolekularer Reaktionen. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von *Eyring, H.* (**7**, 244). **8**, 218.
- und *Sprenger, G.*, Der thermische Ozonzerfall. **6**, 446.
- — Der thermische Zerfall des Nitrylchlorids. Eine homogene Gasreaktion erster Ordnung. **12**, 115.
- — Zum thermischen und photochemischen Ozonzerfall. **11**, 38.
- und *Stieger, G.*, Der Einfluss der Wellenlänge auf die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod. **12**, 348.
- — Der thermische Zerfall des Chlordioxyds. **7**, 363.
- und *Wiig, E. O.*, Die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff. **11**, 45.
- Schwab, G.-M.*, Eine Rechenregel für Kettenreaktionen. **8**, 141.
- und *Heyde, U.*, Über die Photochlorierung des Chloroforms. **8**, 147.
- und *Rudolph, L.*, Hydrierungsaktivität, Grösse und Struktur von Nickeloberflächen. Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. V. **12**, 427.
- und *Schultes, H.*, Die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren beim Zerfall des Stickoxyduls. **9**, 265.
- Schweitzer, H.*, siehe *Jost, W.* und —. **10**, 159.
- Seith, W.* und *Aten jr., A. W. H.*, Über das Verhalten radioaktiver Beschläge beim Erhitzen. **10**, 296.
- Semenoff, N.*, siehe *Kopp, D.*, *Kowalsky, A.*, *Sagulin, H.* und —. **6**, 307.
- Entartete Explosionen und Induktionsperiode. **11**, 464.
- Zur Theorie der Kondensation und Adsorption. **7**, 471.
- Shidei, J.*, siehe *Weigert, F.* und —. **9**, 329.
- Simon, Fr.*, siehe *v. Elbe, G.* **6**, 79.
- und *Bergmann, R.*, Thermisch erregte Quantensprünge in festen Körpern. IV. Messung der thermischen Ausdehnung im Gebiet der Anomalie. **8**, 255.
- *Ruhemann, M.* und *Edwards, W. A. M.*, Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums. II. **6**, 62.
- — — Die Schmelzkurven von Wasserstoff, Neon, Stickstoff und Argon. **6**, 331.
- — — Berichtigung. **7**, 80.
- Skrabal, A.*, Zur Theorie der periodischen Reaktionen im homogenen System. **6**, 382.
- Smekal, A.*, Bemerkungen zu der vorstehenden Kritik des Herrn *Jost*. **6**, 103.

- Sorokin, V.*, siehe *Bursian, V.* und —. 12, 247.
- Spitta, Th.*, siehe *Coehn, A.* und —. 9, 401.
- Sponer, H.*, Zu den Bildungswärmen der gasförmigen Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogeniden. 11, 425.
- Sprenger, G.*, siehe *Schumacher, H.-J.* 6, 446. 11, 38. 12, 215.
- v. Stackelberg, M.*, Untersuchungen über Carbide. I. Die Kristallstruktur der Carbide MeC_2 . 9, 437.
- Steiner, W.*, siehe *Bay, Z.* und —. 9, 93.
- siehe *Bay, Z.*, *Finkelnburg, W.* und —. 11, 351.
- Stelling, O.*, Über die Wertigkeit des Schwefels in Dithionaten. 7, 157.
- Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum von Chlor in raumisomeren organischen Verbindungen. 7, 325.
- und *Olsson, F.*, Röntgenspektroskopische Untersuchungen einiger fester Chlorosalze. I. Zur Kenntnis der Chlorosalze. 7, 210.
- Stern, A.*, siehe *Feldmann, P.* und —. 12, 467.
- Stieger, G.*, siehe *Beaver, J. J.* und —. 12, 93.
- siehe *Schumacher, H.-J.* und —. 7, 363. 12, 348.
- Stranski, I. N.*, Beitrag zum Wachstum und Auflösen nichtpolarer Kristalle. 11, 342.
- Stuart, H. A.*, siehe *Wolf, K. L.*, *Briegleb, G.* und —. 6, 163.
- v. Susich, G.*, siehe *Mark, H.* und —. 9, 157.
- und *Wolff, W. W.*, Röntgenographische Untersuchung der Mercerisation. 8, 221.
- Tandler, R.*, siehe *Halla, F.* und —. 12, 89.
- Taylor, N. W.*, Die Kristallstrukturen der Verbindungen Zn_2TiO_4 , Zn_2SnO_4 , Ni_2SiO_4 und NiTiO_3 . 9, 241.
- Teske, W.*, siehe *Clusius, K.* und —. 6, 135.
- Thiele, E.*, siehe *Ladenburg, R.* und —. 7, 161.
- Thilo, E.*, siehe *Rabinowitsch, E.* 6, 284.
- Thompson, H. W.*, Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff. 10, 273.
- Tolksdorf, S.*, siehe *Cohn, W. M.* und —. 8, 331.
- Trifonoff, A.*, Die photochemische Vereinigung von $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ bei niedrigen Drucken. 6, 118.
- Trogué, C.*, siehe *Hess, K.* und —. 9, 160, 169. 11, 381.
- siehe *Hess, K.*, —, *Osswald, Wa.* und *Dziengel, K.* 7, 1.
- und *Hess, K.*, Das Röntgendiagramm der Trinitrocellulose. Ein Beitrag zur Kenntnis des Stabilisierungsvorgangs. (Röntgenographische Untersuchung an Cellulosederivaten. IX.) 12, 268.
- — Zur Kenntnis der Faserdiagramme von Kupfer-Alkali-Cellulose. (Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. IV.) 6, 1.
- — und *Katz, J. R.*, Über Gitteränderungen der Nitrocellulose. (Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. VI.) 7, 17.
- Uhl, A. H.*, siehe *Hassel, O.* 8, 187.
- Unger, W.*, siehe *Bodenstein, M.* und —. 11, 253.
- Vaughen, J. V.*, siehe *Clusius, K.*, *Hiller, K.* und —. 8, 427.
- Veibel, St.*, Studien über den Nitrierungsprozess. IV. Der Mechanismus der Nitrierung von Phenol. 10, 22.

- Veszi, G., Reflexion und Verweilzeit von Metallatomen an Ölfächen. 11, 211.
- Volkert, G., siehe Donle, H. L. und —. 8, 60, 330.
- Volkmann, H., Experimentelle Untersuchungen über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten. 10, 161.
- Volmer, M., siehe Nagasako, N. und —. 10, 414.
- und Kummerow, H., Der thermische Zerfall des Stickoxyduls. 9, 141.
- Wagner, C., Über den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in festen Salzen. 11, 139.
- und Schottky, W., Theorie der geordneten Mischphasen. 11, 163.
- Walling, E., Die Halbwertszeit des Uran II. Das Gewichtsverhältnis der Isotopen Uran I und Uran II im Mischelement Uran. 10, 467.
- Eichung von Radium E-Präparaten in „Radiumäquivalenten“. 7, 74.
- v. Wartenberg, H. und Schultze, G., Über aktiven Wasserstoff. II. Die Wandkatalyse. 6, 261.
- Wasmuth, E., siehe Riesenfeld, E. H. und —. 8, 314.
- Weigert, F., Bemerkungen zu einer Photochemie der assoziierten Zustände. 10, 241.
- und Nakashima, M., Photodichroismus und Photoanisotropie. VI. Die Farb-anpassung des Sehpurpurs. 7, 25.
- und Shidei, J., Photodichroismus und Photoanisotropie. VII. Der Einfluss der Farbe des erregenden Lichtes auf den induzierten Photodichroismus. 9, 329.
- Weissberger, A., Über die Natur der einfachen Bindungen. 8. Mitteilung über Dipolmoment und Bau organischer Verbindungen. 12, 408.
- und Sängewald, R., Über die elektrischen Momente der stereoisomeren Stilbendichloride. 9, 133.
- — Über die elektrischen Momente der stereoisomeren Hydrobenzoine. 7. Mitteilung über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen. 12, 399.
- Weisskopf, V., siehe Born, M. und —. 12, 206, 478.
- Weizel, W., Wolff, H. W. und Binkele, H. E., Über ein Spektrum des Bromwasserstoffs. 10, 459.
- Wiig, E. O., siehe Schumacher, H.-J. und —. 11, 45.
- Winkel, A., siehe Jahr, K. F., Schneider, F. A. und —. 6, 256.
- Wohl, K. und v. Elbe, G., Berichtigung zu der Arbeit: Der Einfluss des Wasserdampfes auf die Wärmestrahlung explodierender Gasgemische. Die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen (5, 261). 6, 78.
- Wolf, K. L., siehe Donle, H. L. und —. 8, 55.
- siehe Herold, W. und —. 12, 165, 194.
- Briegleb, G. und Stuart, H. A., Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülstruktur. 6, 163.
- Wolff, H. W., siehe Weizel, W., — und Binkele, H. E. 10, 459.
- Wolff, W. W., siehe v. Susich, G. und —. 8, 221.
- Wulff, J., Versuche über das Wesen der Niederschlagsbildung. 6, 43.
- Wulff, P. und Cameron, H. K., Dichte und Lichtbrechung der kristallisierten Ammoniumhalogenide. 10, 347.
- Ziegler, W., siehe Jung, G. und —. 10, 86.
- Zimmermann, W., siehe Frankenburger, W. und —. 10, 238.